A LA MÊME LIBRAIRIE

ENCYCLOPÉDIE DE CHIMIE INDUSTRIELLE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. MATIGNON
Professeur au Collège de France

Secrétaire : M. NICOLARDOT, répétiteur à l'École Polytechnique.

LES VERNIS

PAR

CH. COFFIGNIER

INGÉNIEUR CHIMISTE DIPLOMÉ DE L'ÉCOLE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE DE PARIS
LAURÉAT DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

Préface de M. HALLER
Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

Avec le patronage de l'Union des Industries chimiques de France

PARIS
LIBRAIRIE J.-B. BAILLIÈRE ET FILS
19, RUE HAUTEFEUILLE

1921

OUVRAGES DU MÊME AUTEUR

Les Couleurs et Peintures (Grandes Encyclopédies industrielles J.-B. Baillière : Encyclopédie de Chimie industrielle). — *En préparation.*

Couleurs et Vernis (Bibliothèque professionnelle).

Enduits, Mastics et divers (Bibliothèque professionnelle).

Nouveau Manuel du fabricant de couleurs.

Le Lithopone.

Manuel du fabricant de vernis. — *Épuisé.*

La Galvanoplastie et les Dépôts électrolytiques. — *Épuisé.*

PRÉFACE

S'il est une industrie qui, jusqu'à présent, vivait exclusivement d'un empirisme traditionnel, on peut bien affirmer que c'est celle des vernis. La plupart des maisons qui s'occupent de cette fabrication, possèdent des recettes basées sur des observations recueillies et transmises par leurs devancières, observations dont la plupart n'ont aucun lien scientifique entre elles.

Cet empirisme persistant a pour fondement, tout d'abord, le dédain non dissimulé que professent la plupart des fabricants de vernis, qu'ils soient Français, Anglais ou Allemands, pour les méthodes scientifiques, puis l'ignorance dans laquelle on était sur la nature et la composition des principales matières premières qui servent de bases à l'élaboration des vernis, nous voulons parler des baumes, des oléorésines et des résines, auxquelles l'industrie attribue le nom générique de gommes.

Ce n'est, en effet, que depuis quelques années que des savants, ne reculant pas devant les difficultés de la tâche, ont essayé de discerner la composition et les fonctions des gommes que nous fournit si généreusement la nature. Ces tentatives ont permis d'avoir une idée approchée des principaux constituants de ces matières, constituants dont les uns sont des acides résiniques plus ou moins complexes, d'autres des alcools et des éthers, d'autres enfin de simples carbures, pour la plupart cycliques et non saturés.

Les anciens traités ne comprennent donc que des collections de formules variées, que les fabricants modifient suivant l'aspect extérieur, l'état physique ou la solubilité des gommes qui entrent dans la composition des vernis. M. Coffignier, lui aussi, se conforme à cet usage. Mais, avant d'énumérer ces multiples formules, il a soin de faire une revision consciencieuse de toutes les matières premières employées à la confection des produits demandés. Il donne d'abord l'origine de ces matières, leurs constantes physiques, leur constitution et leur fonction, leur degré de solubilité dans la plupart des dissolvants, et enfin la manière de s'assurer de leur pureté et partant de leur valeur marchande. Nanti de ces données, le fabricant, s'il est avisé,

saura trouver avec la plus grande facilité les proportions les meilleures à employer pour obtenir, d'une façon constante, et avec toute la sûreté désirable, le même produit final.

Cette précieuse documentation ne constitue pas le seul mérite de l'ouvrage de M. Coffignier. Spécialisé dans l'art de la fabrication des vernis depuis sa sortie de l'Ecole de Physique et de Chimie industrielles, dont il fut un des plus brillants élèves, l'auteur a, dès son entrée dans l'industrie, rompu avec les méthodes empiriques et s'est constamment efforcé d'y substituer l'esprit scientifique. Les cuissons effectuées dans beaucoup d'usines, au hasard de la température et de la pression, peuvent et doivent maintenant, selon lui, être conduites et réglées suivant les indications du manomètre et du thermomètre.

L'acidité qui apparaît dans certaines phases de la transformation de la matière peut, d'autre part, être soigneusement dosée et neutralisée, s'il y a lieu.

Pénétré de l'idée qu'il est du devoir de tout industriel, quels que soient les bénéfices qu'il retire de sa production momentanée, de faire progresser son industrie non seulement par l'amélioration de ses produits, mais encore par l'abaissement de leur prix de revient, M. Coffignier a soumis à une étude minutieuse tous les sous-produits, de façon à les incorporer dans d'autres fabrications. On ne saurait en effet s'imaginer combien, dans certaines usines, l'utilisation rationnelle de ce que l'on appelle communément produits résiduaires *peut contribuer au succès d'une maison. L'industrie gazière, avec le traitement rationnel de ses goudrons, en est l'exemple le plus frappant.*

L'âpre concurrence, que ne manqueront pas de se faire les producteurs du monde entier, exige impérieusement que rien de ce qui entre dans l'usine ne soit perdu et que le bilan des produits fabriqués se rapproche dans une certaine mesure de la somme des matières introduites dans la fabrication. C'est l'idéal à poursuivre pour tout transformateur de produits naturels, qu'il s'agisse de vernis ou de tout autre composé chimique.

Sans doute l'œuvre présentée ne résout pas tous les problèmes posés, mais elle constitue une étape heureuse dans la voie du progrès. Nous sommes persuadé qu'elle rendra les plus grands services, et par le trésor de données sérieuses qu'elle renferme, et par le stimulant suggestif qu'elle ne manquera pas d'exercer sur tous ceux qui s'en inspireront.

A. HALLER.

LES VERNIS

HISTORIQUE

On admet généralement que le mot *vernis* est tiré de deux mots latins : *vitrum* (verre) et *vernus ros* (rosée printanière). Mais, d'autre part, on trouve également, dans les dictionnaires, la définition suivante : « du latin *vernix*, même signification ».

Au XVII^e siècle, *vernis* désignait une résine sèche qui, mise en ébullition avec une huile, servait à préparer un liquide que les auteurs latins appelaient *vernice liquida*.

Des documents plus anciens, en particulier des mémoires anglais du XIII^e siècle et les comptes de l'église de Saint-Jacob de Pistoya (Italie) datant du milieu du XIV^e siècle, nous montrent qu'à ces époques les vernis étaient comptés en *livres*, ainsi que tous les produits secs, et que l'huile, comme les autres substances liquides, était comptée en *gallons*.

On a donné, sur l'origine du mot *vernis*, une explication uniquement basée sur la légende.

La femme d'un roi égyptien, Bérénice, reine de Cyrène vivant au III^e siècle, aurait offert sa chevelure, d'un blond doré et brillant, dans le but d'assurer le retour de son époux faisant campagne en Asie. D'après *Conon*, astronome de l'époque, la chevelure déposée sur l'autel de Vénus aurait été changée en astres, produisant la constellation de la Voie lactée connue sous le nom de *chevelure de Bérénice*.

Les Grecs donnaient à l'ambre, dont la couleur est jaune d'or, le nom de *bérénice*. Comme on peut rapprocher de *Phéronice* (qui

donne la victoire), *bérénice*, on passe ensuite facilement aux mots latins *verenice*, *vernix* et au mot français *vernis*.

Il convient enfin de faire remarquer qu'en allemand, ambre se traduit par *bernstein* (pierre de Bérénice) et que le mot français *vernis* se traduit par le mot espagnol *berniz* (1).

Nous aurons occasion plus loin d'indiquer d'une façon précise en quoi consistent les vernis modernes. Nous allons d'abord examiner comment les vernis furent préparés dans le passé.

D'après Pline, et c'est l'auteur le plus ancien ayant écrit sur la question, le peintre Appelle, 350 ans avant Jésus-Christ, appliquait sur ses œuvres un produit composé par lui-même, qui, en même temps qu'il les protégeait, leur donnait du brillant : ce sont bien là les caractères d'un vernis.

Vers la même époque, il y avait, au Japon, un *Chef du Département impérial des laques*. Or, on sait que les Japonais ont acquis, depuis une époque fort reculée, une réputation mondiale pour leur procédé de vernissage à l'aide de la laque. Nous traiterons par la suite des différentes laques.

Toutefois, il est à peu près certain que l'usage des vernis remonte encore à une plus haute antiquité. En effet, John, de Berlin, a donné, au commencement du XIX^e siècle, l'analyse d'un vernis provenant de sarcophages égyptiens. Ce vernis avait donc été appliqué il y a environ 2 500 ans. D'après John, ce vernis égyptien devait être une solution de résine dans l'huile ! Conclusion engageant bien peu celui qui l'a donnée. Quiconque s'occupe actuellement d'analyses de vernis sait d'ailleurs parfaitement bien que, même aujourd'hui, des précisions plus nettes sont encore bien difficiles à avancer.

A New-York, au Musée métropolitain, se trouvent des objets recouverts de vernis égyptien ayant été appliqué au couteau. On s'est émerveillé en constatant que ce vernis ne présentait pas de craquelures. Mais quelle différence entre le traitement que subissent les objets que l'on vernit de nos jours et celui auquel ont été soumis les produits égyptiens !

Parmi la collection des ouvrages anciens qu'il est possible de

(1) A. SABIN, *The industrial and artistic technology of Paint and Varnish*, New-York 1906. — CH. COFFIGNIER, Histoire de l'industrie des vernis (*Rev. chim. indust.*, mai 1913).

consulter, celui qui est le plus vieux paraît être le *Sehcdula diversarum artium* du moine *Théophile*, datant du XI^e siècle. La recette donnée par Théophile est fort simple. On chauffe, sans faire bouillir, 1 partie de *vernix* (dans les lexiques du moyen âge, *vernix* est de la *sandaraque*) avec 2 parties d'huile. Quand l'évaporation a réduit le mélange d'environ un tiers, il reste une masse qui s'applique à chaud.

Bien longtemps après Théophile, en 1350, *Alchérius* a fait connaître le mode opératoire suivant : « Pour faire un bon vernis, prends de la résine aromatique dont la cassure soit nette et brillante, mets-en dans un vase au-dessus duquel tu placeras un autre vase luté au premier ; le fond en est percé : mets sur le feu jusqu'à fusion et prends 2 parties d'huile de lin, de chènevis ou de noix, que tu mets sur le feu ; tu mets sur la gomme, tu actives le feu, tu fais bouillir une heure, en surveillant que la flamme ne trouve pas le liquide ; retire du feu et verse dans un vase propre et quand tu veux en recouvrir une peinture, prends-en avec les doigts ; si tu te sers d'un pinceau cela sera trop épais et ne séchera pas. »

Cette description mérite qu'on s'y arrête. On est frappé par le soin avec lequel l'auteur décrit le mode opératoire et les précisions qu'il donne quant à la nature des huiles susceptibles d'être utilisées.

Un siècle plus tard, *Jacobus de Tholéto* (1440) recommande de faire bouillir deux parties de *sandaraque* dans une partie d'huile. Au bout d'une demi-heure d'ébullition, quand la gomme est bien fondue, on ajoute par livre d'huile :

Alun	1/4 d'once.
Minium	1/4 —
Encens	1/2 once.

et on continue à faire bouillir pendant trois ou quatre heures. Après avoir retiré du feu, l'huile est brûlée à la surface — « le temps de trois paternosters », ajoute Jacobus.

L'unité de mesure du temps peut paraître choisie d'une singulière façon, mais quelques centaines d'années après Jacobus, à une époque qui est presque la nôtre, les cuiseurs d'huile employaient encore, pour suivre leur opération, non le thermomètre, mais les oignons et les croûtons de pain.

On trouve à la bibliothèque Saint-Marc à Venise, un traité de *Marcian*, datant de 1520, contenant un certain nombre de recettes, mais avec cette particularité que l'auteur paraît être le premier signalant l'emploi de la colophane pour la préparation de vernis ordinaires.

Parmi les procédés recommandés par *Rosello* (1575) se trouve une formule indiquant l'usage de l'ambre jaune, avec addition de brique pilée, vraisemblablement dans le but de faciliter la dissolution dans l'huile, bien incomplète d'ailleurs. La recette d'un vernis à la sandaraque correspond à un vernis plus gras que les précédents : 4 parties d'huile pour 1 de résine.

A la fin du XVI^{e} siècle, *Libavius* indique les proportions ci-dessous :

Ambre *fondu*	1 livre.
Huile de lin	3 livres.
Térébenthine	1/2 once.

la siccativation par addition d'une demi-once d'alun calciné et l'emploi de l'ail pour suivre la cuisson.

Tous les vernis précédents étaient épais ; ils ne pouvaient être étendus qu'à l'aide de palettes ou avec les doigts.

C'est à *Alberti* que l'on doit la première formule où l'on voit apparaître l'usage d'un dissolvant volatil, diminuant la viscosité du produit final et permettant l'emploi du pinceau. A de l'huile bouillie avec de la litharge, Alberti incorporait de l'ambre fondu et ajoutait ensuite de l'essence de térébenthine.

C'est la composition caractéristique des vernis gras modernes.

Le lustre brillant et permanent qui reste sur une surface recouverte de vernis est dû à la matière résineuse entrant dans la composition du vernis. De sorte qu'on peut définir d'une manière très générale un vernis en disant que c'est une dissolution de résines dans un solvant.

Nous verrons par la suite combien varie la solubilité des résines dans les divers solvants. Mais les solvants employés peuvent eux-mêmes disparaître complètement ou en partie seulement. Enfin, pour augmenter la solidité médiocre de la simple couche résineuse, on peut incorporer à la solution des huiles végétales qui subissent toute une transformation chimique pendant le séchage.

L'alcool ordinaire est un bon solvant de certaines résines ; les solutions alcooliques de ces résines constitueront donc des vernis dont le dissolvant disparaît complètement (*vernis à l'alcool*).

L'essence de térébenthine dissout également quelques résines naturelles, mais ce dissolvant ne disparaît pas complètement ; les solutions de résines dans l'essence de térébenthine forment une autre classe de vernis (*vernis à l'essence*).

Enfin si, par un traitement convenable, on rend solubles dans l'huile les résines qui ne le sont pas naturellement et si l'on dilue cette solution par addition d'essence de térébenthine (ou de quelques solvants volatils particuliers), on forme des solutions où le diluant seul disparaît plus ou moins complètement et constituant une troisième classe de vernis (*vernis gras*).

Ces considérations expliquent les raisons pour lesquelles on a l'habitude d'étudier les vernis en les divisant en trois classes, correspondant également aux habitudes industrielles.

Mais nous préférons adopter une classification un peu plus longue, pour les raisons suivantes :

L'emploi d'un seul solvant, dans le cas des vernis maigres, n'est pas général. On fait souvent usage de plusieurs solvants à la fois et l'on remplace aussi l'alcool par l'éther, le chloroforme, etc. C'est pourquoi nous ajoutons une classe nouvelle à celle des vernis à l'alcool.

Enfin, quelques vernis contiennent à la fois des dissolvants volatils et des dissolvants incomplètement volatils ; nous les appelons vernis *mixtes*. Nous réunissons ces vernis dans une autre classe.

L'étude systématique de ces différents types sera faite dans l'ordre suivant :

1° Vernis gras ;

2° Vernis à l'essence ;

3° Vernis à l'alcool ;

4° Vernis à dissolvants mélangés ;

5° Vernis mixtes.

La première classe est de beaucoup la plus importante en raison des caractères tout particuliers que les vernis gras doivent à la présence d'une huile végétale dans leur composition.

De nombreuses critiques ont été apportées à la classification des

vernis en vernis à l'alcool, vernis à l'essence et vernis gras. Il est certain qu'elle n'est pas parfaite, mais, pendant fort longtemps, aucune autre manière de classer les vernis n'a été proposée.

M. Tixier (1), qui ne considère pas cette classification comme rationnelle, en a proposé une autre, comme suite à des considérations intéressantes et ingénieuses, mais qui ne nous paraissent pas avoir la portée que leur attribue leur auteur.

Appelant C une substance à dissoudre, S le solvant de cette substance et I un liquide *insolvant* de cette même substance, en dissolvant un poids c de C dans un poids s de S, il est possible d'ajouter un certain poids i de I avant de produire une séparation de C. Ce poids varie avec la nature du solvant et de la substance, la proportion de cette dernière et la température. Ce même poids i est indépendant du poids c, du moins dans de grandes limites. Le rapport $\frac{s}{s+i} = K$ représente ce que M. Tixier appelle le solvant limite S I par rapport à C.

Et la loi des « solvants limites » sur laquelle, d'après M. Tixier, repose toute l'industrie des vernis, se formule ainsi : « Pour toute substance soluble dans un liquide et insoluble dans un autre qui lui est miscible en toutes proportions, il existe un mélange limite renfermant une quantité minimum de solvant nécessaire pour maintenir la substance en solution. Au-dessous de cette proportion il y a séparation du corps dissous, et d'autant plus complète que la proportion d'insolvant augmente davantage. »

Dans la fabrication des vernis gras :

C = résines, gommes, asphaltes, etc.

S et I = huiles, essences, alcools, etc.

Suivant la nature de C, ces dernières substances sont des solvants ou des insolvants.

M. Tixier range alors les vernis en deux grandes classes :

1° Vernis parfaits = C + S

2° Vernis imparfaits = C + S + I.

Dans chacune de ces classes on peut rencontrer :

a) Vernis volatils ;

b) Vernis demi-fixes.

(1) Essais sur les vernis (*Moniteur scientifique*, 1904, p. 413).

Dans les vernis *a*, si tout le solvant s'évapore, l'enduit sec est uniquement formé par C : si une partie seulement du solvant disparaît pendant la dessiccation, l'enduit sec renferme $C + \frac{S}{n}$.

Enfin, dans les vernis demi-fixes, une partie de l'insolvant I reste également dans l'enduit sec qui contient alors $C + \frac{S}{n} + \frac{I}{m}$.

D'où la classification générale suivante :

Vernis parfaits	C + S.	Volatils.	à l'alcool. à l'éther. à l'essence. à la benzine. etc.
— imparfaits	C + S + I.	Demi-fixes. (Gras ou non gras).	

Les vernis demi-fixes non gras sont ceux qui contiennent comme insolvant des huiles minérales, de résine, etc.

Dans les vernis parfaits, C étant soluble en toutes proportions dans S, leur fabrication est donc on ne peut plus simple.

Les vernis gras au copal sont des vernis imparfaits, en raison de l'insolubilité des résines dans les dissolvants. La pyrogénation, d'après M. Tixier, fôrme S aux dépens de la résine elle-même et le pyrocopal serait représenté par C + S.

Quand un vernis se dessèche complètement sans que la solution s'altère, le vernis est dit *vernis réel* ; il donne une pellicule sèche, limpide et brillante.

Dans un vernis imparfait contenant en poids $c + s + i$, ce vernis est limpide quand le rapport $\frac{s}{s+i}$ n'est pas inférieur à une constante K, variant avec C. Ce vernis n'est réel que si le même rapport reste dans les mêmes limites pendant la dessiccation. Dans le cas contraire, il se produit une séparation de C, l'enduit est trouble, bien que le vernis lui-même soit limpide. S doit être moins volatil que I ou S doit former avec C une combinaison le retenant pour avoir dans l'enduit :

$$\frac{s}{s+i} \geqq K.$$

Les vernis ne donnant pas un enduit homogène sont dits « vernis imaginaires ». Pendant la dessiccation, l'équilibre est rompu et une

des substances se sépare. Le vernis est mauvais. Un vernis repoussant au gras (1) est un vernis imaginaire : pendant la dessiccation, il y a séparation de l'huile.

Un vernis à l'alcool hydraté présente ce phénomène : tant que l'eau, qui part en dernier, n'est pas évaporée, il y a séparation de la résine. A ce moment le vernis est imaginaire et ne devient réel qu'après disparition de l'eau.

Comme nous le disions plus haut, ces considérations sont ingénieuses, mais elles ne nous semblent pas suffisantes pour adopter la classificâtion de M. Tixier qui ne permet pas de se reconnaître facilement au milieu de la complexité des produits industriels.

C'est pourquoi, tout en les exposant aussi complètement que possible, nous avons conservé l'ancienne classification, légèrement modifiée.

Nous avons reproduit (fig. 1) les caractères employés dans les anciens traités pour figurer les principales substances employées dans la préparation des vernis.

Il convient de signaler que, pendant plusieurs siècles, les consommateurs de vernis préparaient eux-mêmes, dans le plus grand secret, les produits dont ils avaient besoin. C'est ainsi que les luthiers fabriquaient, par une méthode toute spéciale dont nous parlons plus loin, des vernis pour instruments à cordes ayant des qualités de souplesse et de brillant remarquables dont on peut juger encore de nos jours en examinant les vieux instruments, particulièrement ceux de l'école italienne. Sans exagérer l'importance du vernis, on peut affirmer que sa qualité joue un certain rôle, au point de vue de la sonorité de l'instrument. De nos jours, beaucoup de luthiers préparent encore eux-mêmes leurs vernis.

On comprend aisément pourquoi l'absence de coordination permettait néanmoins d'obtenir de bons produits : chaque artisan particulier connaissait admirablement les qualités spéciales que devait posséder le vernis dont il faisait usage ; ayant toujours le même vernis à préparer, une longue pratique suppléait au manque de connaissances, bien rudimentaires, il y a encore fort peu de temps.

(1) Vernis qui, après avoir été polis, ne restent pas *mats*, mais redeviennent brillants.

Baume

Sang darac

Camphre

Sang de dragon

Cire

Thérébentine

Eau de Vie

Gomme

Huile de Succin

Huile

Safran magistral

Résine

Caractères de Chymie

Fig. 2.

Watin a publié, en 1773, l'*Art du Peintre, Doreur, Vernisseur* où se trouvent décrites les propriétés des couleurs et vernis et la façon de les employer. L'ouvrage se termine par un prix-courant des articles vendus par l'auteur: sa lecture permet de se rendre compte combien était courte, à cette époque, la liste des vernis offerts au public.

Si nous pouvons faire remonter à une très haute antiquité l'usage des vernis, nous devons constater, au contraire, que leur fabrication industrielle est de date très récente. M. Livache (1) a précisé ce fait en indiquant que la première fabrique de vernis anglaise date seulement de 1790, la première fabrique française de 1820, et la première fabrique autrichienne de 1843.

Constatons une avance très sérieuse de l'Angleterre qui lui permit, à l'époque où fut interdite à Paris, aux peintres en voitures, la fabrication des vernis, d'écouler très facilement les produits qu'elle fabriquait déjà industriellement.

Si l'on ajoute à cette considération que les Anglais sont d'excellents fabricants de vernis, on comprendra aisément pourquoi ils ont gardé, dans cette industrie particulière, une réputation mondiale.

Enfin, l'emploi généralisé des vernis dans la peinture en bâtiment donna un essor considérable à la nouvelle industrie.

En juin 1763, Benjamin Keene et Carl Freederich prenaient un brevet pour « composition de vernis entièrement nouveaux, faits avec des huiles et divers ingrédients » (2).

Le procédé consistait à mélanger et à faire bouillir jusqu'à consistance convenable les produits suivants : huile de pavot $4^{lit},54$; huile de noix, $2^{lit},25$; huile de baume $1^{lit},13$; huile de pieds de bœuf, $0^{lit},28$; huile de lin $2^{lit},27$; essence de térébenthine $3^{lit},40$; gomme mastic 908 grammes ; copal 455 grammes ; gomme sandaraque 681 grammes ; gomme élémi 65 grammes ; gomme de tacamahe 113 grammes ; gomme de gaïac 113 grammes ; bitume de Judée 113 grammes ; résine 226 grammes ; encens 113 grammes ; weak 226 grammes ; farine de seigle 113 grammes ; safran 28 grammes.

Après les formules si simples proposées peu d'années avant ce

(1) *Vernis et huiles siccatives.*
(2) A flew notes on varnish and fossil resins, by Ingham Clark.

brevet, on est surpris d'une pareille et aussi inutile complication.

Il est certain que les procédés modernes de fabrication des vernis sont assez nombreux et que le secret entoure encore un certain nombre d'entre eux, mais nous aurons occasion d'examiner en détail les efforts qui ont été faits récemment pour essayer de retirer à l'industrie des vernis son caractère d'empirisme dont une des causes principales est le peu de connaissances que l'on possède sur les matières premières les plus importantes.

Depuis 1856, époque où, pour la première fois, notre illustre maître Schüzenberger prit un brevet sur la fabrication des vernis, des mémoires ou d'autres brevets ont également vu le jour. Nous n'en parlerons pas dans cet historique puisque nous devrons les examiner plus en détail quand nous traiterons de la fabrication proprement dite.

Nous examinerons à part la laque de Chine et la laque du Japon, en raison des travaux modernes ayant apporté quelque lumière sur cette question.

Boussingault a signalé que les Indiens du Pasto utilisent une substance molle, provenant d'un arbre, qu'ils appliquent en couche très mince. Cette substance est très élastique et étirable comme du gluten ; elle durcit vite et ne s'écaille jamais. Après traitement à la potasse, elle devient soluble dans l'essence de térébenthine, l'alcool et l'éther (1).

En dehors de l'emploi si connu des vernis dans le bâtiment, la carrosserie et diverses industries, il est d'autres emplois, un peu plus spéciaux, où ce n'est pas sans quelque surprise qu'on rencontre l'usage des vernis.

Dans les hôpitaux de la Nouvelle-Calédonie, les petites plaies sont pansées avec un vernis à base de kauri (2) ; le Dr allemand Oettinger a même donné, pour cet usage, une formule qui est une recette de vernis gras.

Mastic en larmes	200	grammes.
Chloroforme	600	—
Huile de lin	15	—

(1) *Ann. de phys. et de chim.*, 1834, t. LVI, p. 216.

(2) Gouillon, *Fabrication des vernis*.

Le *Baume du Commandeur*, produit pharmaceutique, n'est qu'un vernis à l'alcool :

Benjoin	110 grammes.
Styrax................................	25 —
Baume de Tolu	40 —
Aloès............	20 —
Alcool....................	1 litre.

Signalons enfin que M. Perrin a utilisé, dans ses belles recherches sur le mouvement brownien et le poids véritable des atomes, une dissolution de mastic dans l'alcool, c'est-à-dire un vernis.

* *

Nous étudierons la fabrication des vernis dans l'ordre que nous avons donné plus haut, mais nous devons faire précéder cette étude de l'examen des différentes matières premières, dont certaines sont très particulières, entrant dans la composition des divers genres de vernis. Nous diviserons ces produits en *gommes*, *huiles végétales* et *dissolvants*. Nous précisons plus loin le sens qu'il faut donner au mot gommes.

PREMIÈRE PARTIE

MATIÈRES PREMIÈRES

CHAPITRE PREMIER

RÉSINES. — OLÉO-RÉSINES. — BAUMES.

Les fabricants de vernis désignent sous le nom de *gommes* les substances sèches qu'ils utilisent dans la fabrication des vernis. Parmi les gommes on trouve surtout des *résines*. Nous conserverons le mot *gommes* qui, bien que très impropre, a pris droit de cité dans l'industrie des vernis, mais nous adopterons, pour l'étude de ces substances, la classification habituelle en :

1° *Résines*. — Substances provenant de sécrétions de certains végétaux, dont un très grand nombre sont fossiles. Quand les résines sont accompagnées de suc gommeux, elles prennent le nom de *gommes-résines*.

2° *Oléo-résines*. — Gerhardt a désigné sous ce nom les résines chargées d'huiles essentielles.

3° *Baumes*. — Les baumes sont mous ou liquides et ils sont caractérisés par ce fait qu'ils contiennent de l'acide cinnamique libre, de l'acide benzoïque libre, et parfois, ces deux acides réunis.

Les résines sont encore désignées sous le nom de *copals*. Le mot a été employé pour la première fois par Fra Fortunato de Ravigo

(1659-1711) dans les *Secrets*. Nous aurons occasion de le rencontrer très souvent dans des recettes modernes.

Pendant fort longtemps les résines ont été très mal connues et tous les travaux ayant apporté quelques précisions sur ces produits sont de date récente. Leur composition chimique est encore à déterminer dans un grand nombre de cas et, pour beaucoup, les connaissances que l'on possède de la composition chimique sont bien élémentaires.

Néanmoins, après l'étude détaillée des résines, oléo-résines et baumes, on pourra se rendre compte qu'on est arrivé à caractériser les produits suivants :

1° Des *acides résineux*. Ils sont généralement classés en trois types, séparés par traitements successifs aux réactifs faibles ;

2° Des *alcools* ;

3° Des *éthers* de ces alcools ;

4° Des *résènes*, considérés comme provenant de l'oxydation de certains alcools ou comme produits de constitution téréhénique. Dans certaines résines, on a signalé la présence de plusieurs résènes.

Les alcools et les éthers n'ont été signalés que dans un petit nombre de cas.

Enfin, dans quelques cas, on a reconnu la présence d'acide succinique, vaniline, etc.

I. — RÉSINES

La pratique industrielle nous a permis de classer les résines de la façon suivante :

1° Résines dures ;

2° Résines demi-dures ;

3° Résines tendres ;

4° Succin, Kauri, Manille, Pontianak, Gomme-laque ;

5° Divers.

On comprend aisément que les trois premières classes proviennent de l'examen d'une des propriétés très précieuse des résines : la dureté.

Dans la quatrième classe, nous avons mis à part le succin, en raison de sa composition particulière et du peu d'importance qu'il

a, en réalité, dans l'industrie des vernis. Quant aux quatre autres gommes, non seulement elles sont fort employées, mais leurs propriétés toutes spéciales ne permettent guère de fixer dans laquelle des trois premières classes il conviendrait exactement de les ranger.

Dans la cinquième classe se trouvent les résines peu connues et sans utilisation.

I. — Résines dures.

Dans les résines dures nous rangeons les trois copals suivants : Zanzibar, Madagascar, Demerara. Au point de vue des propriétés générales et de la qualité des vernis que ces copals permettent d'obtenir, ce sont certainement les meilleures résines dont puissent faire usage les fabricants de vernis.

Zanzibar. — Le copal de Zanzibar provient de l'île orientale de l'Afrique du même nom, située au nord de l'île de Madagascar.

Les morceaux sont de colorations différentes, allant du jaune clair au rouge plus ou moins foncé. Certains morceaux sont transparents et incolores comme le verre. La surface chagrinée est caractéristique ; on dit que la surface des morceaux de ce copal fait *peau d'oie.*

Le copal se trouve dans un sol sablonneux, à peu de distance de la côte et à un mètre environ de profondeur.

Il existe encore les arbres producteurs. Les fruits qui tombent de cet arbre, à maturité, renferment 15 p. 100 de résine dans le cœur et 8 p. 100 dans l'écorce. On a proposé d'extraire cette résine.

Groppler (1) a fait breveter un procédé d'extraction à l'aide de certains dissolvants. L'extraction de la résine est précédée d'un séchage et d'un broyage.

Kœler a proposé la naphtaline comme dissolvant, en opérant d'une façon très sensiblement analogue (2).

Fœlsing a également extrait de la résine des fruits tombés. Cette résine serait blanche et soluble dans les dissolvants usuels (3).

Nous exposerons plus loin les méthodes analytiques permettant de déterminer les caractéristiques des résines, telles que nous les donnons pour chaque variété.

(1) Brevet français 366 980, 1906.
(2) Brevet français 382 373, 1907.
(3) *Der Tropenflanzer,* n° 7, 1908.

Nous nous sommes attaché, pendant plusieurs années, à déterminer ces caractéristiques ainsi que la manière dont agissent les divers dissolvants.

Les auteurs anciens ayant fourni quelques caractères de solubilité les ont donnés sur des copals dont ils ignoraient presque toujours l'origine. Aussi, les résultats qu'il annoncent sont souvent contradictoires, et la lecture de leurs ouvrages démontre clairement qu'il est impossible de définir avec précision les divers copals soumis à leurs expériences. Tripier Devaux reconnait d'ailleurs qu'il est impossible de trouver, à l'époque où il écrit (1845) (1), une caisse de copal « qui ne contienne qu'une seule sorte » et que, désignant sous le nom de *copals* toutes les résines imparfaitement solubles dans l'alcool, « on comprendra la cause des différences souvent très grandes des caractères physiques ou chimiques assignés à la résine copal ».

Guibourt, dans son *Histoire naturelle des drogues simples*, a fourni quelques renseignements sur cette question.

Pour déterminer l'action des dissolvants, nous avons opéré de la façon suivante : 3 grammes de copal et 20 centimètres cubes de dissolvant sont portés à l'ébullition dans de petits ballons pesés, avec cols rodés s'engageant dans un réfrigérant à reflux. L'insoluble est pesé après trois lavages, en utilisant 20 centimètres cubes de dissolvant pour chaque lavage. Nous donnons, à titre d'exemple, les résultats obtenus avec le copal Zanzibar. Nous résumerons pour les autres résines.

Pour le copal de Zanzibar, tous les morceaux, pulvérisés grossièrement pour faire un échantillon moyen, avaient nettement la *peau d'oie*, caractéristique de cette variété de copal, dont voici les caractéristiques déterminées sur l'échantillon moyen (2) :

D_{19}	1,058 (3).
Point de fusion	300°
Chiffre de l'acide	93
Indice de Köttstorfer	70.1

(1) Traité sur l'art de faire les vernis, p. 41.

(2) Ch. COFFIGNIER, Sur la solubilité des copals durs (*Bull. Soc. chim.*, I, 1903, p. 155).

(3) Moyenne de trois déterminations sur trois morceaux choisis très différents comme nuances et comme grains : 1,063 ; 1,057 ; 1,054.

Le copal de Zanzibar commence à se ramollir à 120° et l'est complètement à 160° (Guibourt indique comme point de ramollissement 170° et comme densité 1,045 à 1,139). Le point de fusion n'est pas déterminable au bloc de Maquenne.

Les solubilités ont été déterminées par ébullition directe et par traitement au Soxhlet, le copal étant placé dans une cartouche en papier.

Alcool éthylique. — Pendant l'action de l'alcool à 96°, le copal ne gonfle pas ; l'insoluble desséché est compact, mais friable. Il reste adhérent au ballon ; on peut décanter un liquide clair et laver plusieurs fois sans détacher de particules de résine.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
	—	—
Insoluble p. 100.	86,50	85,90

Violette et M. Livache donnent le copal de Zanzibar comme insoluble dans l'alcool ; ce qui explique pourquoi, dans les tableaux de caractéristiques des résines, on indique le chiffre de l'acide comme indéterminable.

Alcool méthylique. — A l'état humide, le changement d'aspect est faible ; mais, en séchant, il y a gonflement plus sensible qu'avec l'alcool éthylique, moins qu'avec l'éther. L'insoluble est assez friable et compact.

	Au Soxhlet	Par ébullition
Insoluble p. 100.	81,40	84,20

Ether ordinaire. — Il y a gonflement très notable. A l'état sec, le volume d'insoluble est plus considérable que celui du copal traité. Néanmoins, l'augmentation est moins marquée qu'avec le copal de Madagascar. L'insoluble, d'un volume double environ que l'insoluble dans l'alcool, est très friable.

	Au Soxhlet.	Par ébullition
	—	—
Insoluble p. 100.	. 72,70	75,00

Benzène. — Pendant l'action, la résine gonfle beaucoup. L'in-

soluble séché est jaune et caverneux, très friable ; il n'y a pas d'augmentation de volume.

	Au Soxhlet	Par ébullition.
	—	—
Insoluble p. 100...............	87,90	88,30

Acétone. — La solution est ambrée à chaud ; mais elle devient trouble et blanche par refroidissement. Il est impossible de la rendre claire par filtration. L'insoluble a augmenté un peu de volume ; il est jaune rougeâtre et friable.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
	—	—
Insoluble p. 100...............	76,40	77,30

Alcool amylique. — Le copal gonfle et blanchit pendant l'action, en faisant une gelée qui occupe tout le volume du dissolvant. L'insoluble séché est rougeâtre, dur et compact.

	Au Soxhlet.	Par ébullition.
	—	—
Insoluble p. 100, 1er essai........	86,90	63,90
— 2e essai........	84,50	62,70

Bien que l'action dissolvante de l'alcool amylique soit très marquée, elle ne va pas, comme l'a prétendu Vogel, jusqu'à dissoudre complètement ce copal.

Chloroforme. — A partir de ce dissolvant nous n'avons déterminé que les insolubles par ébullition.

Le copal se prend en gelée, mais moins nettement que celui de Madagascar qui est attaqué plus énergiquement.

	Insoluble dans le ballon.	Insoluble sur filtre.	Insoluble total.
	—	—	—
Insoluble p. 100. ..	12.00	74,50	86,50

L'insoluble est jaune, dur et compact.

Aniline. — L'attaque est énergique et rapide ; il se fait une gelée très épaisse et la solution est rouge-brun foncé. L'insoluble est brun foncé, dur et compact.

	Insoluble dans le ballon.	Insoluble sur filtre.	Insoluble total.
	—	—	—
Insoluble p. 100....	0,60	33,90	34,50

Aldéhyde benzoïque. — Au début de l'action, le copal gonfle beaucoup ; il se fait une solution sirupeuse qui, peu à peu, devient fluide. La solution est jaune orangé. L'insoluble est rougeâtre, dur, compact et brillant.

	Insoluble dans le ballon.	Insoluble sur filtre.	Insoluble total.
		—	—
Insoluble p. 100....	51.30	21,40	72,70

Il est difficile de faire partir les dernières parties d'aldéhyde benzoïque ; il faut, pour cela, laisser l'insoluble 9 heures à l'étuve.

Tétrachlorure de carbone. — Le dissolvant paraît sans action. L'insoluble est dur, compact, brun foncé.

	Insoluble total.
	—
Insoluble p. 100	100,70

Il est encore plus difficile de chasser tout le tétrachlorure de carbone que l'aldéhyde benzoïque. On n'y parvient même pas complètement. On trouve comme insolubles, après 2 heures, 8 heures et 10 heures d'étuve : 108,2; 101,7; 100,7. Après 12 heures, le poids de l'insoluble est le même qu'après 10 heures.

Essence de térébenthine. — Il n'y a pas d'action sensible. Le résidu est rouge, très dur.

	Insoluble total.
	—
Insoluble p. 100.....	100,00

Comme avec le tétrachlorure de carbone, il faut laisser l'insoluble 10 heures à l'étuve. Après 2 heures, l'insoluble est de 102 p. 100. Cet essai, recommencé une seconde fois, a donné les mêmes chiffres.

Acétate d'amyle. — L'insoluble humide est gélatineux, la solution est jaune paille. L'insoluble séché est jaune rougeâtre, compact, très dur et très brillant.

	Insoluble dans le ballon.	Insoluble sur filtre.	Insoluble total.
		—	—
Insoluble p. 100. ..	10.10	35,40	45,50

Madagascar. — Produit par notre grande colonie africaine, ce copal mériterait une plus grande faveur encore. Morceaux

allongés, dont la couleur varie du blanc jaunâtre au rouge, à surface lisse. C'est évidemment cette variété et le copal de Zanzibar que les auteurs anciens appelaient *Bombay*, *Calcutta*, etc. De l'avis de colons qui ont séjourné à Madagascar, il semblerait résulter que le copal de Madagascar que nous recevons en Europe est à la fois un produit de récolte et d'origine fossile. Les morceaux blancs et peu colorés seraient récoltés sur les branches de l'arbre d'où le copal s'écoule en forme de stalactites. Au pied de l'arbre, et à une profondeur qui dépasse parfois un mètre, on trouve le copal fossile. L'aspect de la gomme de Madagascar est très semblable à celui de la gomme de Zanzibar. Toutefois, le copal de Madagascar paraît être moins dur et sa coloration est généralement plus foncée. Mais le caractère différentiel très net entre les deux variétés est la surface très lisse que présentent les morceaux de Madagascar.

Voici les caractéristiques que nous avons déterminées sur un type commercial (1) :

D_{19}	1,056
Point de fusion	300°
Chiffre de l'acide	78.50
Indice de Köttstorfer	65.90

Le ramollissement est très net à 130°.

	Insoluble par ébullition. — P. 100	Solution. —	Insoluble —
Alcool éthylique	73,80		Friable.
Ether ordinaire	65,00		Très friable.
Alcool méthylique	79,60		Friable.
Benzène	78,40		Friable. Jaune.
Acétone	64,30		Très friable. Jaune.
Alcool amylique	22,50	Jaune.	Dur. Rouge orangé.
Chloroforme	69,00		
Aniline	17,80	Rouge foncé.	Dur. Rouge brun.
Aldéhyde benzoïque.	21,80	Jaune.	Dur. Rouge.
Tétrachlorure de carbone	85,00		
Essence de térébenthine	60,30		Compact. Rougeâtre.
Acétate d'amyle	24,60	Jaune paille.	Dur. Rouge.

(1) Ch. Coffignier, *loc. cit.*

Le copal récolté dans les différentes provinces de Madagascar n'a pas partout les mêmes qualités. Nous avons pu étudier les types des principales provinces et faire les observations suivantes (1) :

Province de Tarafangana (côte est). — Cette province donne deux copals de qualités extrêmement différentes.

1re qualité : Les morceaux sont jaunâtres, en général très propres, sans croûtes, mais avec quelques débris à l'intérieur. Ce copal peut parfaitement être employé sans grattage ni nettoyage préalables et donner un vernis pâle et très beau.

2e qualité : Très médiocre. Morceaux petits, croûteux et sales, quelques-uns laiteux. Variété demandant un lavage et un triage, avec perte sensible au lavage.

Les caractéristiques de ces deux qualités sont les suivantes :

	1re qualité	2e qualité.
Chiffre de l'acide	93.8	89,7
Indice de Köttstorfer	98,2	81,4

Province de Manayary (côte est). — Morceaux blancs et jaunes. Quelques-uns sont franchement laiteux, d'autres très sales, avec croûte et débris à l'intérieur. Variété à soumettre à un sérieux lavage.

Caractéristiques :

Chiffre de l'acide	80.9
Indice de Köttstorfer	87

Province d'Andevorante (côte est). — Qualité irrégulière ; quelques morceaux sont très propres et très beaux, d'autres sales et croûteux. Qualité à soumettre au triage et au lavage.

Caractéristiques :

Chiffre de l'acide	79
Indice de Köttstorfer	74

Province de Maroantsetra (côte est). — Beaux morceaux jaunes et rougeâtres. Quelques-uns sont légèrement laiteux, tous sont recouverts d'une croûte légère, mais sale. Cette qualité demande simplement un léger nettoyage.

(1) Ch. Coffignier, *Examen des copals de différentes provinces de Madagascar*. Communication à la Société française de colonisation, mars 1908.

Caractéristiques :

Chiffre de l'acide	76,4
Indice de Köttstorfer	64,5

Province de Maintirano (côte ouest). — Quelques morceaux sont blancs, beaucoup sont jaune rougeâtre, en général très propres. On rencontre de gros et beaux morceaux. Les morceaux croûteux sont rares et le nettoyage de l'ensemble est très facile.

Caractéristiques :

Chiffre de l'acide	80,9
Indice de Köttstorfer	81,4

Le tableau suivant réunit les caractéristiques de ces diverses variétés et celles des copals de Zanzibar et de Madagascar du commerce.

	Chiffre de l'acide.	Indice de Köttstorfer.
Zanzibar	93	70,1
Madagascar	78,5	65,9
Province de Tarafangana (1re qualité).	93,8	98,2
— (2e qualité).	89,7	81,4
Province de Manayary	80,9	87
— d'Andevorante	79	74
— de Maroantsetra	76,4	64,5
— de Maintirano	80,9	81,4

Pour certaines provinces les caractéristiques sont tout à fait analogues à celles du copal commercial. Les copals de ces différentes provinces donnent de très beaux vernis, en général pâles et d'un brillant parfait.

Voici comment nous les classons au point de vue qualité du produit obtenu, en nous basant uniquement sur la coloration (1) :

		Insoluble trouvé sur 100 grammes.
N° 1.	Province de Maintirano	1 gramme.
— 2.	— de Tarafangana (1re qualité).	1 —
— 3.	— de Manayary	4 —
— 4.	— d'Andevorante	2 —
— 5.	— de Maroantsetra	4 —
— 6.	— de Tarafangana (2e qualité).	10 grammes.

(1) Vernis fabriqués au laboratoire par la méthode au naphtalène dont il sera parlé plus loin.

Demerara. — Le Demerara est un copal dur américain, qui provient d'un comté de la Guyane britannique. Les vernis qu'on peut préparer avec ce copal sont de toute première qualité, mais cette résine est peu offerte sur le marché. Il se présente sous l'aspect de morceaux allongés, à surface lisse, plate ou mamelonnée ; la cassure est nette et très brillante. La couleur varie du jaune pâle au jaune rougeâtre.

Comme pour les deux variétés précédentes, la pulvérisation des morceaux se fait difficilement. Mais cette pulvérisation permet de révéler un caractère particulier au copal de Demerara : pendant qu'on la pratique, la poudre prend une odeur très prononcée d'acide valérianique, ne disparaissant que très lentement.

Caractéristiques (1) :

D_{19}	1,047
Point de fusion	180°
Chiffre de l'acide	97,7
Indice de Köttstorfer	102,4

Le point de ramollissement est 90°. On a fourni des chiffres tout à fait différents pour le chiffre de l'acide et l'indice de Köttstorfer : 29,6 et 73,5 (*Moniteur scientifique*). En présence d'une pareille différence, nous avons fait des déterminations du chiffre de l'acide sur des morceaux de couleurs différentes et nous avons trouvé : 96,7 ; 97,6 ; 98,7.

L'action des principaux dissolvants nous a permis de faire les déterminations suivantes :

	Insoluble par ébullition.	Solution.	Insoluble.
	P. 100		
Alcool éthylique	72,10		Dur. Jaunâtre.
Éther ordinaire	55,40	Légèrement jaune.	Dur et friable. Jaunâtre.
Alcool méthylique	77,40		Très dur. Jaunâtre.
Benzène	70,90	Légèrement jaune.	Dur. Jaune.
Acétone	69,20	Jaune pâle.	Dur et friable. Jaune pâle et jaune foncé.
Alcool amylique	53,00	Jaune.	Dur. Rougeâtre.
Chloroforme	56,90	Légèrement jaune.	Très friable. Jaune.

(1) CH. COFFIGNIER, *loc. cit.*

	Insoluble par ébullition.	Solution.	Insoluble.
	P. 100		
Aniline..	73,90	Rouge.	
Aldéhyde benzoïque..	50,20	Rouge foncé.	Dur. Brun foncé.
Tétrachlorure de carbone............	75.50		Friable. Brun foncé.
Essence de térébenthine.............	92,50		Dur. Rouge.
Acétate d'amyle.....	37,10	Jaune pâle.	Dur. Noirâtre.

Remarques sur les résines dures. — L'examen de la façon dont les différentes résines dures se comportent vis-à-vis des solvants montre que tous les insolubles par ébullition sont inférieurs à ceux par épuisement au Soxhlet, pour les copals Madagascar et Demerara. Avec le copal de Zanzibar, ce sont, au contraire, les insolubles par ébullition qui sont plus forts que ceux par épuisement, exception faite pour l'alcool amylique.

Guibourt a reconnu que la résine de Madagascar, traitée par l'essence de térébenthine, donnait un insoluble de 111 p. 100. Nous avons trouvé 100 p. 100 avec le copal de *Zanzibar*. Guibourt explique le fait en disant qu'il se produit un composé de résine et d'essence.

Nous croyons plutôt qu'ayant séché son insoluble à 100°, la température n'a pas été suffisante pour chasser l'essence. Nous avons montré combien il était difficile, dans certains cas, de faire disparaître tout le dissolvant.

Dans les formules anciennes de vernis, on recommande, pour faciliter la dissolution des résines tendres ou demi-dures, d'ajouter du camphre ou du verre pilé. Nous avons voulu nous rendre compte de l'influence exercée sur la dissolution des copals durs. Ayant ajouté à 3 grammes de copal de Zanzibar : 0gr,6 de camphre, d'une part, 1gr,5 de verre pilé sec, d'autre part, nous avons trouvé comme insolubles dans l'éther :

	Avec copal seul.	Avec camphre.	Avec verre pilé.
Insoluble p. 100....	75,00	74,10	78,50

Ces substances sont donc sans utilité dans le cas des copals durs.

Les dissolvants chlorés, dont il est question plus loin, ayant été signalés comme d'excellents dissolvants des copals, nous avons

essayé leur action sur les copals durs (1). Les résultats ci-dessous montrent que les insolubles sont au contraire très notables :

	Zanzibar.	Madagascar.	Demerara
	P. 100	P. 100	P. 100
Dichlorure d'éthylène...	78,70	70,90	70,50
Trichlorure — ...	83,20	70,80	79,20
Perchlorure — ...	79,20	88,20	64,20
Tétrachlorure d'éthane .	66,50	37,80	48,70
Pentachlorure — .	78,40	63,00	53.10

Ces déterminations sont difficiles à faire : il est impossible de chasser l'excès de dissolvant par simple chauffage à l'étuve ; il faut chauffer doucement à la flamme en se guidant sur la disparition de l'odeur et en s'arrêtant au moment où deux pesées successives n'accusent qu'une légère différence. On comprend, dans ces conditions, que les chiffres ci-dessus ne peuvent pas être aussi précis que ceux obtenus avec les autres solvants.

L'action du tétrachlorure d'éthane est intéressante à signaler. Sur le copal de Madagascar, l'action est très rapide à froid et, à l'ébullition, la solution paraît être rapidement complète (jaune clair). En continuant à faire bouillir, la solution passe au jaune brun. Par refroidissement, la solution s'éclaircit et il se produit un dépôt.

Avec le Zanzibar et le Demerara on ne constate jamais une dissolution complète et le Demerara donne rapidement une solution très foncée.

En ne prolongeant pas trop l'ébullition, le copal de Madagascar seul donnera donc une solution paraissant à peu près complète à chaud.

Les caractéristiques des copals durs se trouvent résumées ci-dessous :

	Zanzibar.	Madagascar.	Demerara.
Densité.............	1,058	1,056	1,047
Point de fusion.	> 300°	300°	180°
Chiffre de l'acide......	93	78,5	97,7
Indice de Köttstorfer..	70,1	65,9	102,4

(1) Ch. Coffignier, Action des dissolvants chlorés sur les copals durs (*Bull. Soc. chim.*, I, 1914, p. 780).

Le tableau suivant résume les insolubles trouvés par ébullition.

	Copal de Zanzibar	Copal de Madagascar.	Copal de Demerara.
	—	—	—
	P. 100	P. 100	P. 100
Alcool éthylique..........	85,90	73,80	72,10
— méthylique	84,20	79,60	77,40
— amylique..........	63,30	22,50	53,00
Éther sulfurique...	75,00	65,00	55,40
Chloroforme.....	86,50	69,00	56,90
Tétrachlorure de carbone..	100,70	85.00	75.50
Essence de térébenthine...	100,00	60,30	92,50
Acétone.......	77,30	64,30	69.20
Benzène.	88,30	78,40	70,90
Aniline.........	34,50	17,80	73.90
Aldéhyde benzoïque.. ...	72,70	21,80	50,20
Acétate d'amyle....	45,50	24,60	37,10

II. — Résines demi-dures.

On rencontre dans cette classe un très grand nombre de variétés dont certaines sont fort appréciées. Signalons le copal de Sierra-Leone, aux propriétés très précieuses, mais dont le prix est très élevé. Il y a environ trois quarts de siècle, on utilisait à peine 5000 à 6 000 kilogrammes de ce copal par an ; à un certain moment cette consommation a dépassé 600 000 kilogrammes.

Presque toutes les résines demi-dures proviennent de l'Afrique, mais l'Amérique en envoie aussi quelques types sur nos marchés.

Le copal de Sierra-Leone est un copal de récolte. Les autres résines demi-dures se trouvent dans le sol où, d'après les indigènes, la résine prend la plupart de ses propriétés, après y avoir séjourné longuement. Daniel, après un séjour prolongé en Afrique, a donné les renseignements suivants sur l'origine des copals (1).

« Des quantités considérables accumulées par les années sont régulièrement mises à nu et entraînées des déclivités des montagnes par l'action des eaux pendant la saison des pluies. D'autre part, aucun arbre copalifère n'existe dans la région où se récolte le copal ; la résine se trouve dans le sol. »

Welwitsch affirme même que les arbres qui ont donné les résines fossiles actuelles n'existent plus.

(1) Quelques observations sur les copals (*Pharmaceut. Journ.*, 1857).

Ainsi, dans l'Angola, la variétés copalifères actuelles donnent une résine qui n'est pas comparable au copal fossile d'Angola (1).

Cette démonstration ne paraît pas être de grande valeur, puisqu'elle ne tient aucun compte des modifications qui se produisent pendant le séjour dans le sol.

Dans certaines colonies on extrait actuellement de la résine des copaliers, en faisant des incisions tout autour de l'arbre. La résine exsude pendant la saison chaude, puis elle durcit et on la récolte.

Nous allons décrire les types de résines demi-dures qui parviennent en Europe, sans attacher d'importance à l'ordre dans lequel nous les signalons.

Angola. — On connaît deux variétés bien distinctes de copal provenant de la contrée de la Guinée orientale appelée *Angola*, et, circonstance à noter, autant une de ces variétés, l'Angola rouge, est une résine de très bonne qualité, autant l'autre qualité, l'Angola blanc, est, à notre avis, un copal inférieur.

Angola rouge. — On le trouve dans le sol, à 4 mètres de profondeur environ. Les morceaux sont irréguliers, à surface chagrinée, rappelant beaucoup celle du copal de Zanzibar, mais avec des grains beaucoup plus gros. L'ensemble est très propre, les morceaux se cassent facilement, mais leur pulvérisation est bien plus difficile que celle des morceaux d'Angola blanc. La poudre obtenue est jaune, la couleur des morceaux varie du jaune au rouge.

Caractéristiques (2) :

D_{17}	1,066
Point de fusion	> 300°
Chiffre de l'acide	128,3
Indice de Köttstorfer	131,8

Bien que fondant au-dessus de 300°, l'Angola rouge se ramollit à 90°.

Voici les caractéristiques données par d'autres auteurs :

	Densité.	Point de fusion.	Chiffre de l'acide.	Indice de Köttstorfer.
Max Bottler.	1,068	315°		146,4
Halphen			Non déterminable.	147,2

(1) Observations sur la gomme copal (*Proceed. of the Linnean Soc.*, t. IX).

(2) Ch. Coffignier, Sur la solubilité des copals demi-durs d'Afrique. (*Bull. Soc. chim.*, 1, 1909, p. 1131).

Nous avons eu en mains des morceaux d'Angola rouge que nous considérions comme douteux et dont les caractéristiques étaient les suivantes :

D.	1.072
Chiffre de l'acide..........................	141
Indice de Köttstorfer........................,.......	142

Action des dissolvants :

	Insoluble par ébullition — P. 100	Solution. —	Insoluble. —
Alcool éthylique......	37,60	Jaune d'or.	Friable. Blanc.
Éther ordinaire........	51.20	Jaune paille.	Friable. Blanc.
Alcool méthylique.....	68,00	Jaune pâle.	Friable. Jaunâtre.
Benzène.....	70,00	Jaune pâle.	— —
Acétone.......... ..	5,50	Jaune.	— —
Alcool amylique	7,00	Jaune orangé.	Dur. Jaune.
Chloroforme..........	65.70	Jaune.	Friable. Jaune.
Aniline...............	2,30		Dur. Noirâtre.
Aldéhyde benzoique...	Soluble.	Rouge foncé.	
Tétrachlorure de carbone...........	77.70		Dur. Brun foncé
Essence de térébenthine........ .	77.00	Jaune pâle.	Dur. Noirâtre.
Acétate d'amyle ..	4.20	Jaune d'or.	Dur. Rouge brun.

M. Rackwitz, en traitant la solution d'Angola rouge dans l'éther (69 p. 100 de soluble, d'après l'auteur) par une solution faible de carbonate de soude, a obtenu un mélange de deux acides qu'il a séparés à l'aide d'une solution alcoolique d'acétate de plomb :

1° *Acide angocopalolique* ($C^{23} H^{36} O^3$), acide monobasique et non saturé, fondant à 85°. Le sel de plomb est peu soluble.

2° Un acide qui n'a pu être purifié et dont le sel de plomb est soluble.

Après élimination de ces deux acides, il reste :

a) Une huile essentielle, de densité 0,853, bouillant entre 140° et 160°.

b) Un *α-angocopalorésène* ($C^{30} H^{54} O^6$), se présentant sous l'aspect d'une poudre jaune foncé, fondant à 63°-65°.

Dans la partie du copal insoluble dans l'éther on trouve égale-

ment de l'acide angocopalolique et un β-angocopalorésène de formule $C^{25} H^{38} O^{4}$, fondant entre 220° et 224° (1).

Angola blanc. — Les morceaux d'Angola blanc sont arrondis ; ils sont blancs ou légèrement jaunâtres. La cassure est nette et brillante. Tous les morceaux sont propres, très inégaux comme grosseur, assez durs, mais d'une pulvérisation facile. La poudre obtenue est blanche.

Caractéristiques (2) :

D_{17}	1.055
Point de fusion	95°
Chiffre de l'acide	127
Indice de Köttstorfer	159.9

L'Angola blanc se ramollit à 45°.

Les caractéristiques suivantes ont également été données :

	Point de fusion	Chiffre de l'acide	Indice de Köttstorfer.
	—	—	—
Max Bottler...	245°		
Halphen......		Non déterminable.	130,9

Action des dissolvants :

	Insoluble par ébullition.	Solution	Insoluble.
	—	—	—
	P. 100.		
Alcool éthylique......	15.10	Jaune d'or.	Brillant Jaune.
Éther ordinaire......	27.30		Friable. Jaune.
Alcool méthylique. .	46.70	Opaline.	— —
Benzène........ ..	50.50		— —
Acétone..............	5.40	Jaune.	Dur. Jaune.
Alcool amylique......	1,40	Jaune rougeâtre.	— —
Chloroforme.........	43.70	Jaune clair.	Friable. Jaune.
Aniline..............	3.50	Rouge brun.	Dur. Brun.
Aldéhyde benzoique..	4.30	—	Dur. Rouge.
Tétrachlorure de carbone..............	61.30		Friable. Brun.
Essence de térébenthine............	69,40	Jaune.	Dur. Brun.
Acétate d'amyle.....	2.70	Jaune.	Friable. Jaune.

(1) Sur les copals de l'Ouest africain (*Bull. Soc. chim.*, II, 1909, p. 135).
(2) CH. COFFIGNIER, *loc. cit.*

M. Livache (1) a signalé que le copal d'Angola était soluble dans l'essence de cajeput. Comme il n'a pas été fait mention de la variété, nous avons examiné comment se comportaient les deux types décrits ci-dessus.

Angola blanc. — Légère attaque à froid. A l'ébullition, la solution est d'abord vert bleu, passe au vert jaune, puis au jaune. L'insoluble humide est peu coloré. Séché, il devient noirâtre, brillant et dur.

	Insoluble dans le ballon.	Insoluble sur filtre.	Insoluble total.
Insoluble p. 100	9.60	0.30	9.90

Angola rouge. — A l'ébullition, le copal se gonfle beaucoup. La solution est d'abord vert jaune et passe ensuite au jaune, puis au jaune rougeâtre. L'insoluble humide est peu coloré, mais très volumineux. Séché, il devient noirâtre, brillant et dur.

	Insoluble dans le ballon.	Insoluble sur filtre.	Insoluble total.
Insoluble p. 100	8.30	7.30	15.60

Ni l'une ni l'autre de ces variétés n'entre complètement en solution. Pourtant, M. Livache insiste bien sur ce caractère particulier : « L'huile de cajeput a été employée à cause de sa propriété de dissoudre complètement le copal d'Angola » (2).

Benguela. — Très belle espèce de résine demi-dure qui nous vient de la province de la Guinée méridionale, au sud de l'Angola, sur la côte ouest de l'Afrique.

A l'état brut, le copal contient beaucoup d'impuretés, mais le nettoyage en étant très facile, les lots commerciaux constituent une résine d'une très grande propreté, se présentant sous l'aspect de morceaux plats ou mamelonnés, à surface lisse et brillante. La coloration des morceaux varie du blanc au jaune clair. Résine assez difficile à casser.

Le copal de Benguela serait également connu sous les noms de *copal de Lisbonne* (3) et de *coquille* (4). Nous pensons plutôt que ce

(1) Vernis et huiles siccatives, p. 16.
(2) *Loc. cit.*, p. 68.
(3) HALPHEN, Couleurs et vernis, p. 246.
(4) GOUILLON, Traité des vernis, p. 16.

mot de *coquille* désigne plusieurs espèces de résines demi-dures d'Afrique.

Caractéristiques (1) :

D_{16}	1,058
Point de fusion	165°
Chiffre de l'acide	123.1
Indice de Köttstorfer	157.1

Le point de ramollissement est 65°.

D'après Max Bottler, le copal de Benguela fond à 185° et sa densité est égale à 1,035. Meichl et Stingl ont indiqué comme densité 1,062.

Action des dissolvants :

	Insoluble par ébullition. P. 100.	Solution.	Insoluble.
Alcool éthylique	16,50	Jaune clair.	Friable. Jaune.
Éther ordinaire	43.70	Jaune paille.	— —
Alcool méthylique	46,90		Compact. Rougeâtre.
Benzène	65.60	Opaline.	Dur. Rougeâtre.
Acétone	24.80	Jaune paille.	Friable. Jaunâtre.
Alcool amylique	0.90	Jaune orangé.	Dur. Jaune orangé.
Chloroforme	17.30		Friable. Jaune foncé.
Aniline	0.90	Rouge brun.	Dur. Rouge brun.
Aldéhyde benzoïque	14,10	Jaune rougeâtre.	Dur. Brun foncé.
Tétrachlorure de carbone	74.00		Friable. Brun.
Essence de térébenthine	68,80	Jaune.	Dur. Rouge brun.
Acétate d'amyle	1.16	—	Dur. Jaune pâle.

Tschirch et Engel ont donné des insolubles très différents de ceux que nous avons déterminés et que nous reproduisons ci-dessous (2) :

	P. 100.
Alcool éthylique	14,00
Éther ordinaire	48,00
Alcool méthylique	72,00
Acétone	64,00
Alcool amylique	28,00
Chloroforme	65,00
Benzène	76,00

(1) Ch. Coffignier, *loc. cit.*
(2) *Pharmaceutical Journal*, II, p. 36, 1908.

ainsi que les insolubles dans deux dissolvants que nous n'avons pas employés :

	P. 100.
Éther de pétrole	88.00
Alcool-éther	8.00

Congo. — Le Congo est un pays sablonneux de l'Afrique occidentale situé à l'intérieur des terres, au nord de l'Angola. On y trouve beaucoup de copals dont certaines variétés sont assez dures. Les morceaux de Congo sont volumineux ; quelques-uns sont blancs, d'autres jaunes ou rouges. Quand la résine est bien propre, la surface des morceaux est nette et leur cassure est concoïdale et éclatante. C'est dans le Congo belge qu'on rencontre les variétés les plus dures. Le copal du Congo français est très blanc, mais beaucoup plus tendre.

Il n'est donc pas surprenant de constater que la grosse production soit au Congo belge.

On prétend qu'une partie de la récolte se fait sur l'arbre, mais on peut affirmer que presque tout ce qui vient en Europe est ramassé dans les forêts marécageuses et dans les rivières. Les indigènes font des sondages avec un bâton, terminé par une pointe en fer. Le produit expédié est donc une résine fossile.

Le Congo n'a pas eu immédiatement la vogue qu'il a acquise par la suite, et les premiers essais d'utilisation ne donnèrent pas de bons résultats. Mais, après avoir délaissé cette résine, les fabricants de vernis reprirent leurs essais et l'on peut affirmer que maintenant le copal du Congo est la gomme la plus employée. Les chiffres que nous donnons ci-dessous, indiquant les exportations du Congo belge pendant ces dernières années, le montrent d'ailleurs bien (1).

	Kilos.
1904	938 698
1905	754 052
1906	912 336
1907	1 060 295
1908	1 618 895
1909	826 536
1910	975 511

(1) *Bull. agric. du Congo belge*, 1911.

Le *Bulletin de la Chambre de commerce française d'Anvers* a donné les renseignements suivants pour les années 1906 et 1907 :

	Importations.	
	1906	1907
Espèces congolaises.........	912.336 kgr.	1.060.295 kgr.
— diverses....	15.096 kgr.	154.494 kgr.

Les prix de la gomme Congo ont varié comme suit :

	1906	1907
Triée blanche....	275 à 300 fr.	335 à 355 fr.
Claire transparente.. ..	215 à 225 »	235 à 260 »
Assez claire........ ..	175 à 200 »	215 à 225 »
— opaque.....	120 à 135 »	151 à 200 »
Non triée courante .. .	118 à 130 »	140 à 160 »

En 1912, la production du Congo belge en copal était tombée à 375 500 kilogrammes ; mais en 1916 elle était remontée à 867 600 kilogrammes.

Caractéristiques d'un Congo belge dur (1) :

D_{17}..................................	1,061
Point de fusion......	195°
Chiffre de l'acide.........	132,3
Indice de Köttstorfer.	131,8

Le copal se ramollit à 90°. Max Bottler a donné comme point de fusion 190°, sans préciser la variété examinée.

Action des dissolvants :

	Insoluble par ébullition.	Solution.	Insoluble.
	P. 100.		
Alcool éthylique. . .	25,30	Jaune clair.	
Ether ordinaire......	48,30	Incolore.	Friable. Blanc.
Alcool méthylique...	55,30	Opaline.	— Jaunâtre.
Benzène......	60,10		— —
Acétone............	45,80	Jaune clair.	Compact. Jaune brun.
Alcool amylique.....	2.20	Jaune.	Dur. Jaune.
Chloroforme	59,60		Friable. Jaune d'or.

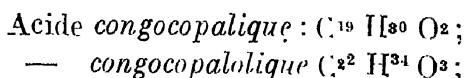
(1) Ch. Coffignier, *loc. cit.*

	Insoluble par ébullition.	Solution	Insoluble
	P. 100.		
Aniline............	Soluble	Rouge.	
Aldéhyde benzoïque..	48.70	Jaune rougeâtre.	Dur. Noirâtre.
Tétrachlorure de carbone...........	69.10		Friable. Brun.
Essence de térébenthine...........	68,20		
Acétate d'amyle	0,90	Jaune clair.	Dur. Rougeâtre.

D'après Tschirch et Engel les insolubles seraient les suivants (1) :

	P. 100.
Alcool éthylique	52
Ether ordinaire..............................	45
Alcool méthylique..............................	67
Acétone..............................	72
Alcool amylique..............................	42
Chloroforme..............................	76
Benzène..............................	74
Ether de pétrole..............................	85
Alcool-éther..............................	15

Engel a retiré du Congo deux acides (2) :

Acide *congocopalique* : $C^{19} H^{30} O^2$;
— *congocopalolique* $C^{22} H^{34} O^3$;

ainsi qu'un *α-congocopalorésène* et un *β-congocopalorésène.*

Loango. — Le Loango est un royaume de la Guinée produisant un copal tout à fait analogue à celui du Congo. Il a été étudié par Willner (3). Il se présente sous l'aspect de boules ou de larmes dont l'odeur est peu agréable, avec une croûte peu épaisse. La coloration est jaune plus ou moins foncé.

L'alcool, l'éther, l'acétone, le benzène, le chloroforme et l'éther de pétrole le dissolvent imparfaitement. Il est soluble dans le mélange éther-alcool, dans la pyridine et dans la quinoléine.

Son chiffre d'acide varie de 106,4 à 114,8; son indice de Kötts-

(1) *Loc. cit.* (Voy. *Benguela*).
(2) *Journ. de pharm. et de chim.*, II, 1908, p. 409.
(3) Sur les copals de Loango et de Sierra-Leone (*Journ. de pharm. et de chim.*, II, 1910), p. 128 et 129. — Sur les copals (*The oil and colours Trades Journ.*, 1910, p. 2225).

torfer de 126 à 134,4, chiffres se rapprochant de ceux que nous avons donnés pour le Congo.

Willner a appliqué au copal de Loango la méthode de Tschirch qui — nous en avons indiqué déjà le principe — consiste à traiter les solutions éthérées par des solutions de carbonate d'ammoniaque et de carbonate de soude à 0,5 p. 100.

Après ces deux traitements, le résidu est repris par un mélange d'alcool et d'éther et la solution est traitée par la potasse ou par la soude.

Pour le copal de Loango, 74,9 p. 100 sont solubles dans l'éther. L'extraction au carbonate d'ammoniaque donne :

1° 18 p. 100 d'acide *α-loangocopalique* $C^{20} H^{36} O^2$, fondant à 134°, monobasique ; indice d'iode 78,4 à 80,4. Le sel de plomb est insoluble dans l'eau.

2° 12 p. 100 d'acide *β-loangocopalique* $C^{15} H^{30} O^2$, fondant à 56°, monobasique. Le sel de plomb est insoluble dans l'alcool.

L'extraction au carbonate de soude donne :

25 p. 100 d'acide *loangocopalolique* $C^{18} H^{34} O^2$, fondant à 60°, monobasique ; indice d'iode 88,7 à 88,1. Le sel de plomb est insoluble dans l'alcool.

En solution :

5 p. 100 d'*α-loangocopalorésène* $C^{23} H^{46} O^2$;

5 p. 100 d'huile essentielle, bouillant à 160°.

Il y a 24 p. 100 de soluble dans le mélange alcool-éther.

On en extrait par la soude :

15 p. 100 d'acide *loangocopalinique* $C^{24} H^{44} O^2$, fondant à 165°, monobasique, indice d'iode 70,2 à 71,6.

Il reste en solution un *β-loangocopalorésène* $C^{23} H^{46} O^2$, fondant à 200°.

On trouve 3 p. 100 de cendres constituées par des silicates alcalins et alcalino-terreux.

Sierra-Leone. — Le copal de Sierra-Leone n'est pas une résine fossile, les opinions sont toutes conformes à ce sujet. On récolte la résine sur un arbre de la famille des légumineuses, le *Guibourtia copallifera*, à peu près comme on pratique en France la récolte de la gemme dans les Landes.

La colonie britannique de Sierra-Leone se trouve sur la côte

occidentale de l'Afrique, entre la Guinée et la république de Libéria.

L'aspect de cette résine est caractéristique : morceaux larmeux, mamelonnés, parfois très petits, jamais très volumineux ; il y a souvent des débris étrangers à l'intérieur des morceaux. En général les morceaux sont jaunâtres, mais on en rencontre assez souvent qui sont tout à fait blancs. La cassure est brillante, les morceaux sont assez durs pour que l'on éprouve quelque difficulté à les casser.

Le copal de Sierra-Leone est une gomme fort appréciée, mais dont le prix est très élevé et qu'il est devenu difficile de se procurer. Elle permet de fabriquer des vernis pâles et souples.

Caractéristiques (1) :

D_{19}	1,072
Point de fusion	130°
Chiffre de l'acide	110,2
Indice de Köttstorfer	123,4

Le copal se ramollit à 60°.

Action des dissolvants :

	Insoluble par ebullition. — P. 100.	Solution —	Insoluble. —
Alcool éthylique	62,30	Jaune pâle.	Compact. Jaunâtre.
Éther ordinaire	47,80		Friable. —
Alcool méthylique	49.20		Jaunâtre.
Benzène	56,90		—
Acétone	40,30	Opaline.	Friable. Jaune.
Alcool amylique	4,80		Dur. Brun rouge.
Chloroforme	52.40		Jaunâtre.
Aniline	0,70	Jaune rougeâtre.	
Aldéhyde benzoique	1,50	— —	Jaunâtre.
Tétrachlorure de carbone	70.90		Dur. Brun foncé.
Essence de térébenthine	71,40		— —
Acétate d'amyle	Soluble.	Jaune pâle.	

Un très grand nombre d'auteurs ont donné des caractéristiques

(1) Ch. Coffignier, *loc. cit.*

du copal de Sierra-Leone ; le tableau suivant montre que les chiffres donnés ne sont pas toujours très concordants, ce qui se comprend aisément quand on songe à la variabilité très grande des résines elles-mêmes.

Observateurs.	Chiffre de l'acide.	Indice de saponification.	Point de fusion
Warstall	102-105		
Ch. Coffignier....	110-130	123-132	130°
Lippert et Reissiger.	78-82		
Schmidt et Erban..	73-84	129	
Bull. Imp. Inst	127	—	
Willner............	108-127	143-158	
Max Bottler.......			195°

En employant la méthode de Tschirch, Willner (1) a étudié un copal de Sierra-Leone, dont les principales caractéristiques se trouvent dans le tabeau ci-dessus, morceaux sphériques, à croûte épaisse et à cassure vitreuse.

L'éther, le chloroforme et le benzène dissolvent incomplètement le copal examiné ; la quinoléine, la pyridine, le mélange alcool-éther le dissolvent complètement. Il est presque entièrement soluble dans l'acétone (nous avons trouvé 40,3 p. 100 d'insoluble).

L'éther permet de dissoudre 63,4 p. 100. L'extraction par le carbonate d'ammonium donne :

20 p. 100 d'acide *léonecopalique* $C^{25} H^{48} O^3$, fondant à 142°, monobasique, indice d'iode 64,8 à 65,2. Le sel de plomb est insoluble dans l'alcool.

Le traitement au carbonate de soude fournit :

30 p. 100 d'acide *léonecopalolique* $C^{21} H^{38} O^2$, fondant à 133°, mono ou polybasique, indice d'iode 76,7 à 79,6. Le sel de plomb est insoluble dans l'alcool.

Il reste en solution :

8 p. 100 d'α-*léonecopalorésène* $C^{14} H^{26} O^2$;
1 à 2 p. 100 d'huile volatile.

La solubilité dans le mélange alcool-éther est d'environ 20 p. 100. Le traitement à la soude permet d'extraire :

(1) *Loc. cit.* (Voy. *Loango*).

15 p. 100 d'acide *léonecopalinique* $C^{14}H^{24}O^{2}$, fondant à 184°, indice d'iode 110 à 111,7. Le sel de plomb est soluble dans l'alcool.

Il reste dans la solution :

20 p. 100 de *β-copalorésène* $C^{14}H^{26}O^{2}$ fondant à 195°.

M. Willner a également signalé la présence de 5 p. 100 d'une substance analogue à la bassorine.

La bassorine constitue la partie insoluble dans l'eau des gommes ; c'est un mucilage végétal paraissant identique au produit nommé *cérasine* par Guérin. Elle existe dans la gomme adragante et la gomme de Bassora.

Le copal laisse de 2 à 3 p. 100 de cendres.

Bénin. — Bénin est la capitale de la Guinée supérieure, longeant la côte et voisine du Dahomey. La résine portant ce nom a été étudiée par M. Kahan (1) qui en a donné les caractéristiques suivantes :

Point de fusion	120 à 166°
Chiffre de l'acide	143,5
Indice de Köttstorfer	146.3 à 149.8
— d'iode	61.2

On peut remarquer que ces caractéristiques sont très voisines de celles trouvées par M. Willner pour la variété de Sierra-Leone qu'il a décrite.

Les insolubles dans les principaux dissolvants sont indiqués ci-dessous :

	P. 100
Alcool éthylique	40
Ether ordinaire	50
— acétique	56 à 59
Acétone	65 à 68
Benzène	65 à 68
Chloroforme	65 à 68

A la distillation, on recueille 5 fractions entre 120° et 295°, mais la plus grande partie distille entre 295° et 337°. Le résidu est du charbon.

(1) Sur le copal Bénin (*Journ. de pharm. et de chim.*, II, 1910, p. 552 ; —*The oil and colours Trades Journ.*, 1910, p. 2225).

L'emploi de la méthode Tschirch a permis de caractériser les composés suivants.

De la solution dans l'éther, on extrait par le carbonate d'ammonium : l'acide *bénincopalique* $C^{17} H^{32} O^4$, fondant à 137°, monobasique, indice d'iode 83,45. Le sel de plomb est insoluble dans l'alcool. La solution contient :

Une huile essentielle, bouillant à 180-256° ; un *α-bénincopalorésène* $C^{13} H^{26} O^4$, fondant à 164-166°.

L'extraction au carbonate de soude donne :

Un acide *α-bénincopalolique* $C^{13} H^{32} O^6$, fondant à 81°, monobasique, indice d'iode 87,24. Le sel de plomb est insoluble dans l'alcool ;

Un acide *β-bénincopalolique* $C^{20} H^{32} O^2$, fondant à 119°, indice d'iode 84,24. Le sel de plomb est insoluble dans l'alcool.

Par la potasse on extrait :

Un acide *bénincopalénique* $C^{27} H^{48} O^2$, fondant à 101°, monobasique, indice d'iode 63,88 ;

La solution dans le mélange alcool-éther (55 p. 100) permet d'extraire par la soude :

Un acide *α-bénincopalinique* $C^{21} H^{30} O^3$, fondant à 187°, indice d'iode 76,51 ; un acide *β-bénincopalinique* $C^{15} H^{28} O^3$, fondant à 193-197°, monobasique, indice d'iode 97,79 ; un *γ-bénincopalorésène* $C^{13} H^{26} O^4$, fondant à 192-195°.

Il reste en solution :

Un *β-bénincopalorésène*, $C^{12} H^{30} O^{10}$.

M. Kahan a donc caractérisé dans le copal Bénin :

3 p. 100 d'essence ; 27 p. 100 d'acides monobasiques (six) ; 7 p. 100 de résènes (trois) ; 2 p. 100 de cendres (silicates de calcium et de magnésium).

Kissel. — Le Kissel est un copal africain dont il ne nous a pas été possible de déterminer l'origine exacte.

Les morceaux sont irréguliers, arrondis ou plats. L'aspect général rappelle celui des cailloux roulés ; c'est pourquoi le Kissel est aussi désigné sous le nom de *gomme caillou.* La résine se casse avec une grande facilité ; la cassure est vitreuse et très brillante. Variété propre, sans aucune odeur. Morceaux blancs ou jaune rougeâtre.

Caractéristiques (1) :

D_{27}	1.066
Point de fusion	110°
Chiffre de l'acide	70.4
Indice de Köttstorfer	117.8

Le ramollissement a lieu vers 65°.

Action des dissolvants :

	Insoluble par ébullition — P. 100	Insoluble —
Alcool éthylique	57.40	Dur. Jaune.
Ether ordinaire	42,60	Friable. Jaune.
Alcool méthylique	65.50	Dur Jaune foncé.
Benzène	61.60	Dur. Jaune clair.
Acétone	49,50	Mou.
Alcool amylique	8.50	Mou.
Chloroforme	56.60	Très pâle.
Aniline	5.70	
Aldéhyde benzoique	11.60	
Tétrachlorure de carbone	69.90	Dur.
Essence de térébenthine	79.60	
Acétate d'amyle	10.00	

Nous avons constaté que, traité par l'acide sulfurique à 66°, le copal était immédiatement attaqué en donnant, à froid, une solution parfaite (1 gramme dans 100 centimètres cubes d'acide) après vingt-quatre heures de contact ; la solution est alors rouge foncé et donne, par agitation, une mousse chocolat.

Kamerun. — Le Kamerun provient de l'ancienne colonie allemande du même nom. Ce copal africain est assez propre. Les morceaux sont inégaux, lisses ou mamelonnés ; leur cassure vitreuse est très brillante et ils sont durs et difficiles à casser. L'odeur est légèrement poivrée.

Caractéristiques (2) :

D_{27}	1.052
Point de fusion	150°
Chiffre de l'acide	159,7
Indice de Köttstorfer	70.0

(1) Ch. Coffignier, Étude de quelques copals d'Afrique (*Bull. Soc. chim.*, I, 1905, p. 169).
(2) Ch. Coffignier *loc. cit.*

Point de ramollissement : 100°.

	Insoluble par ebullition.	Solution.	Insoluble
	—	—	—
	P. 100		
Alcool éthylique.....	66,70	Jaune.	Friable. Jaune foncé.
Ether ordinaire......	55.80		— Jaunâtre.
Alcool méthylique...	78,00	Jaunâtre.	— Jaune.
Benzène	71.80		Dur. Jaune rougeâtre.
Acétone........ . ..	60,50		Friable. Jaune pâle.
Alcool amylique.....	19,20		Dur. Rougeâtre.
Chloroforme	66.60	Jaune-clair.	
Aniline.........	8.40	Très foncée.	Dur. Brun foncé.
Aldéhyde benzoique .	22.80		
Tétrachlorure de carbone..............	73.70		Blanc sale.
Essence de térébenthine..............	78,60	Jaune pâle.	Dur. Rouge brun.
Acétate d'amyle.. .	12,00	—	

L'acide sulfurique à 66° attaque le Kamerun en donnant une solution rouge orangé, complète après vingt-quatre heures en passant au rouge. Par agitation, la mousse obtenue est jaune foncé.

D'après M. Rackwitz, quand on distille le copal de Kamerun, il ne donne pas d'acide succinique. Par traitement au carbonate de soude de la solution éthérée, l'auteur a caractérisé (1) :

1° Un acide *caméroucopalolique* $C^{21} H^{36} O^{3}$, monobasique, non saturé, fondant à 98-100° ;

2° Une huile essentielle de densité 0,830 et bouillant à 145-155° ;

3° Deux résènes α et β-*caméroucopalorésènes*, le second $C^{25} H^{38} O^{4}$, fondant à 225°.

Accra. — *Accra* ou *Akra*, ville de la Guinée d'Afrique, sur la Côte d'Or, a donné son nom à une résine se présentant sous l'aspect de morceaux irréguliers, d'un blanc tirant légèrement sur le jaune, à cassure brillante, opaque ou vitreuse. Les morceaux ont une forme allongée, quelques-uns sont laiteux ; leur odeur est fortement poivrée. Ils se cassent et se pulvérisent facilement. Variété très propre.

(1) Sur les copals de l'Ouest africain (*Bull. Soc. chim.*, II, 1909, p. 135).

Caractéristiques (1) :

D_{27}	1,033
Point de fusion	120°
Chiffre de l'acide	97,8
Indice de Köttstorfer	140,0

Point de ramollissement : 75°.

Action des dissolvants :

	Insoluble par ébullition — P. 100	Solution. —	Insoluble. —
Alcool éthylique	17.80	Jaunâtre	Friable. Jaune pâle.
Ether ordinaire	44,00		Friable. Jaunâtre.
Alcool méthylique	62,80	Jaunâtre.	— Jaune clair.
Benzène	66,90		Dur. Jaune.
Acétone	15.80	Opaline.	Friable. Jaunâtre.
Alcool amylique	4,10		Dur. Rougeâtre.
Chloroforme	66,00		Jaunâtre.
Aniline	2,50		Dur. Brun rouge.
Aldéhyde benzoique	10,10		
Tétrachlorure de carbone	80,30		Brun.
Essence de térébenthine	79.70	Jaune.	Dur. Rougeâtre.
Acétate d'amyle	7,40	Orangée.	Dur. Jaune foncé.

Par attaque à l'acide sulfurique à 66°, la solution est d'abord d'un rouge foncé ; elle passe ensuite au rouge brun très foncé et donne une mousse rouge par agitation.

M. Kahan a étudié ce copal en même temps que celui de Bénin (2). Voici les résultats auxquels il est arrivé :

Caractéristiques :

Point de fusion	106 à 156°
Chiffre de l'acide	121,8 à 126,4.
Indice de Köttstorfer	133,4 à 140.
— d'iode	58,54

Action des dissolvants :

Pyridine	13 p. 100 d'insoluble.		
Acétone	63	—	—
Chloroforme	58	—	—
Toluène	77	—	
Benzène	66	—	—

(1) Ch. Coffignier, *loc. cit.*

(2) *Loc cit.* (Voy. *Bénin*).

Par distillation, on peut séparer des fractions passant de 95° à 340°.

Par traitement au carbonate d'ammoniaque, on peut séparer de la solution éthérée :

Un acide *accracopalique* $C^{21} H^{34} O^3$, fondant à 104-106°, monobasique, indice d'iode 75,31.

Le traitement au carbonate de soude donne :

1° Un acide *α-accracopalolique* $C^{18} H^{30} O^2$, fondant à 152-155°, monobasique, indice d'iode 85, 49 ;

2° Un acide *β-accracopalolique* $C^{19} H^{32} O^2$, fondant à 144-148°, monobasique, indice d'iode 86, 86,

L'action de la potasse permet d'obtenir :

1° Un acide *α-accracopalénique* $C^{10} H^{20} O^2$, fondant à 142-146°.

2° Un acide *β-accracopalénique* $C^{12} H^{20} O^3$, fondant à 150-152°.

La solution renferme :

Un *γ-accracopalorésène* $C^{15} H^{36} O^6$, fondant à 178-180° ; une huile essentielle bouillant entre 164° et 266°.

La solution dans un mélange alcool-éther, traitée par la potasse, permet d'extraire :

1° Un acide *accracopalinique* $C^{14} H^{26} O^3$, fondant à 122-124°, monobasique, indice d'iode 98,29.

2° Un *α-accracopalorésène* $C^{10} H^{20} O^3$, fondant à 184-186°.

La solution contient :

Un *β-accracopalorésène* $C^{13} H^{26} O^3$, fondant à 197-199°.

Brésil. — Ce copal américain, qui constitue une variété très propre, est apprécié par certains fabricants mais complètement délaissé par d'autres. En Europe quelques lots ont été employés jadis, mais nous pensons que son utilisation est pour ainsi dire nulle maintenant.

Les morceaux sont arrondis, à cassure nette, brillante et vitreuse. Cette résine se casse et se pulvérise facilement. La couleur des morceaux varie du blanc au jaune rougeâtre ; leur surface est généralement lisse, mais on rencontre quelques morceaux à surface chagrinée.

Caractéristiques (1) :

D_{19}	1,053
Point de fusion	100°
Chiffre de l'acide	123,0
Indice de Köttstorfer	133,3

(1) Ch. Coffignier, Étude de quelques copals d'Amérique (*Bul. Soc. ch.*, I, 1906, p. 1143).

Le point de ramollissement est très bas : 50°.

Action des dissolvants :

	Insoluble par ébullition — P. 100	Solution. —	Insoluble.
Alcool éthylique. ..	30.20	Opaline jaunâtre.	Jaune clair.
Éther ordinaire... .	29.70	Opaline.	Friable. Jaunâtre.
Alcool méthylique .	50.00	—	Jaune rougeâtre.
Benzène	40.50	Jaune paille.	Friable. Jaunâtre.
Acétone.	37.60	Opaline.	— Blanc.
Alcool amylique....	1.80	Jaune d'or.	Dur. Jaune.
Chloroforme	36.00	— pâle.	Friable. Blanc.
Aniline	8.30	Rouge foncé.	Dur. Brun foncé.
Aldéhyde benzoïque.	26.70	Jaune rougeâtre.	— Brun rouge.
Tétrachlorure de carbone	44.90	Jaune clair.	Compact. Brun jaune.
Essence de téréb ..	48.20	Jaune.	Dur. Brun rouge.
Acétate d'amyle..	3.40	Jaune clair.	Friable. Jaune.

M. Machenbraum a étudié un copal du Brésil, appartenant au groupe *Hymenea*, fragments jaunes et rougeâtres, copal sur lequel il a fait les déterminations suivantes (1) :

Point de fusion..	de 127°	à 160°
Chiffre de l'acide......	de 123,2	à 128.56
Indice de Köttstorfer..........	de 136,26	à 144.24

Insolubles trouvés :

	P. 100
Éther sulfurique.....	42
Alcool éthylique	24
— amylique.. ..:	22
Acétone....................	80
Chloroforme....	52
Benzène....	67
Éther de pétrole.....	80

La distillation sèche fournit :

	De 80 à 100°.	Un peu d'eau.
20 p. 100 du copal.	De 140 à 160°.	Liquide mobile, jaune pâle à odeur de terpène.
	De 160 à 200°.	Essence verdâtre à odeur de terpène.
40 p. 100 du copal.	De 200 à 250°.	Essences vertes.
	De 290 à 300°.	Liquide jaune épais.

(1) Le copal du Brésil (*Journ. de pharm. et de chim.*, I, 1912, p. 362, d'après *Arch. der Pharmacie*, 1912).

La méthode de Tschirch a permis de caractériser dans ce copal :

1° L'*acide brasilcopalique*, monobasique, fondant à 170-175°, $C^{24} H^{40} O^3$, soluble dans l'éther et le carbonate d'ammoniaque (environ 6 p. 100).

2° L'*acide brasilcopalolique*, monobasique, fondant à 95-100°, $C^{22} H^{38} O^2$, soluble dans l'éther et le carbonate de soude (environ 24 p. 100).

3° L'*acide brasilcopalinique*, monobasique, $C^{16} H^{30} O^2$, insoluble dans l'éther, soluble dans l'éther-alcool et la potasse à 1 p. 100 (environ 17 p. 100).

4° Une huile distillant entre 245° et 255° (environ 5 p. 100).

5° Deux résènes : *α-brasilocopalorésène* (environ 4 p. 100), soluble dans l'éther ; *β-brasilocopalorésène* (environ 8 p. 100) soluble dans l'éther-alcool.

L'incinération donne environ 8 p. 100 de cendres (chiffre nous paraissant très élevé, si le copal est bien propre) dans lesquelles on trouve : potassium, sodium et calcium.

Colombie. — La Colombie, située sur la côte ouest de l'Amérique du sud, envoie une résine très sale, renfermant quantité de débris organiques et beaucoup de poussières. On y trouve des morceaux d'un blanc jaunâtre, vitreux et brillants, propres, mais se cassant et, se pulvérisant avec la plus grande facilité.

Bien que ces morceaux soient propres, presque tous renferment des débris inclus. On rencontre également des morceaux jaune foncé et même rouge brun, un peu plus durs quelquefois, mais certains sont laiteux.

Comme on peut s'en rendre compte, l'aspect de cette variété est bien différent de celui des autres espèces et il ne faudrait pas songer à étudier l'ensemble. Les renseignements suivants se rapportent à des morceaux de différentes nuances, grattés au préalable.

Caractéristiques (1) :

D_{19}	1,054
Point de fusion	> 300°
Chiffre de l'acide	118,8
Indice de Köttstorfer	155,7

(1) Ch. Coffignier, *loc. cit.*

Au point de fusion élevé, correspond un point de ramollissement assez bas : 90°.

Action des dissolvants :

	Insoluble par ébullition. P. 100	Solution.	Insoluble.
Alcool éthylique...	17,00	Jaune d'or.	Friable.
Éther ordinaire....	50,00		Blanc jaunâtre.
Alcool méthylique	60,00	Jaune d'or.	Jaunâtre.
Benzène....	60,80	— paille.	Friable. Blanc jaunâtre.
Acétone	43.60	— clair.	Friable. Blanc jaunâtre.
Alcool amylique. ..	4,90	— rougeâtre.	Dur. Rouge brun.
Chloroforme.	54,70	— paille.	Friable. Blanc jaunâtre.
Aniline........	2,20	Rouge brun.	Dur. Brun foncé.
Aldéhyde benzoique.	18,30	Jaune rougeâtre.	
Tétrachlorure de carbone.....	69,60		Friable. Brun foncé.
Essence de térébenthine	68.70	Jaune foncé.	Dur. Rouge foncé.
Acétate d'amyle....	6,00	Jaune.	Dur. Jaune clair.

M. Machenbraum a examiné un copal de Colombie qu'il a signalé comme appartenant au même groupe que le copal du Brésil et se présentant sous l'apparence de fragments irréguliers, variant comme coloration (1).

Caractéristiques :

Point de fusion........................	120° à 155°
Chiffre de l'acide...........	105,0 à 106,0
Indice de Köttstorfer.....	106,8 à 110,6

Action des dissolvants :

	Insoluble. P. 100
Acétone........	65
Éther ordinaire.	44
Alcool amylique.............	24
— éthylique...........	22

(1) *Loc. cit.* Le copal de Colombie, p. 363.

Par distillation sèche, on obtient des essences jaunes et vertes, dont certaines sont fluorescentes, distillant entre 130° et 300°.

L'application de la méthode de Tschirch à cette résine a permis à M. Machenbraum de faire les séparations suivantes :

1° *Acide colombiacopalique*, monobasique, $C^{22} H^{40} O^{3}$, soluble dans l'éther et le carbonate d'ammoniaque.

2° *Acide colombiacopalolique*, monobasique $C^{22} H^{40} O^{2}$, soluble dans l'éther et le carbonate de soude.

3° *Acide α-colombiacopalinique*, monobasique, $C^{14} H^{24} O^{2}$, insoluble dans l'éther.

4° *Acide β-colombiacopalinique*, monobasique, $C^{9} H^{20} O^{3}$, soluble dans la soude.

5° Deux résènes de composition non déterminée.

6° Une essence d'odeur rappelant celle de l'essence de térébenthine, passant dans le vide entre 210° et 220°.

La quantité d'essence recueillie représente 12 p. 100.

Pour permettre d'avoir une vue d'ensemble sur les résines demi-dures employées dans l'industrie des vernis, nous résumons dans les tableaux ci-dessous leurs caractères généraux.

I. — Caractéristiques.

	Benguela.	Angola blanc.	Angola rouge.	Congo.	Sierra-Leone.
Densité	1.058	1,055	1.066	1,061	1,072
Point de fusion	165°	95°	> 300°	195°	130°
Chiffre de l'acide	123,1	127	128,3	132,3	110,2
Indice de Köttstorfer	157,1	159.9	131,8	131,8	123.4

	Kissel.	Kamerun.	Accra.	Colombie.	Bresil.
Densité	1,066	1,052	1,033	1,054	1,053
Point de fusion	110°	150°	120°	> 300°	100°
Chiffre de l'acide	170.4	159.7	97.8	118.8	123
Indice de Köttstorfer	117.8	70	140	155,7	133.3

	Loango.	Bénin.
Densité	?	?
Point de fusion	?	120 à 160°
Chiffre de l'acide	106.4 à 114.8	143.5
Indice de Köttstorfer	126 à 134,4	146,3 à 149,8

II. — INSOLUBLES PAR ÉBULLITION.

	Benguela	Angola blanc.	Angola rouge	Congo	Sierra-Leone.
	—	—	—	—	—
	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100
Alcool éthylique	16.50	15.10	37.60	25.30	62.30
Alcool méthylique . .	46.90	46.70	68.00	55.30	49,20
Alcool amylique . .	0.90	1.40	7.00	2.20	4.80
Éther ordinaire. . . .	43.70	27.30	51.20	48,30	47.80
Chloroforme	47.30	43.70	65.70	59,60	52,40
Benzène.	65.60	50.50	70,00	60.10	56,90
Acétone	24.80	5.40	5.50	45.80	40.30
Essence de térébenthine.	68.80	69.40	77,00	68,20	71,40
Aldéhyde benzoique . .	14.10	4.30	soluble	48,70	1,50
Aniline.	0,90	3.50	2.30	soluble	0.70
Acétate d'amyle.	1.20	2,70	4.20	0,90	soluble
Tétrachlorure de carbone.	74.00	61.30	77.70	69.10	70,90

	Kissel.	Camerun.	Accra	Colombie.	Brésil.
	—	—	—	—	—
	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100
Alcool éthylique.	57,40	66,70	47.80	17.00	30,20
— méthylique. . .	65,50	78,00	62,80	60,00	50,00
— amylique.	8,50	19.20	4.10	4.90	1,80
Éther ordinaire.	42,60	55.80	44,00	50,00	29.70
Chloroforme	56.60	66.60	66,00	54,70	36,00
Benzène.	61.60	71.80	66,90	60,80	40,50
Acétone	49,50	60.50	45,80	43.60	37,60
Essence de térébenthine	79,60	78,60	79,70	68,70	48,20
Aldéhyde benzoique. . .	11,60	22,80	10.10	18,30	26,70
Aniline	5,76	8,40	2.50	2,20	8,30
Acétate d'amyle.	10.00	12,00	7.40	6,00	3,40
Tétrachlorure de carbone.	69,90	73,70	80,30	69,60	44,90

REMARQUES SUR LES RÉSINES DEMI-DURES. — Nous avons constaté que les trois copals durs n'étaient solubles dans aucun des dissolvants employés. Parmi les résines demi-dures, nous en trouvons déjà qui sont entièrement solubles dans des dissolvants variés : le Congo dans l'aniline, le copal de Sierra-Leone dans l'acétate d'amyle et l'Angola rouge dans l'aldéhyde benzoïque.

Nous avons signalé pour quelques résines demi-dures l'action

de l'acide sulfurique 66°, donnant des solutions complètes. L'addition d'un grand excès d'eau produit un précipité floconneux qui, desséché, se transforme en une matière pulvérulente, très peu colorée, dont le poids correspond presque exactement à celui du copal entré en solution.

Trouver un solvant parfait des résines a préoccupé beaucoup de techniciens et, à ce sujet, M. Naudin a écrit les lignes suivantes : « En attendant qu'on ait trouvé un solvant, simple ou composé, capable de dissoudre toutes les gommes dures, *sans altérations quelconques ni pertes de poids*, but de toutes les recherches dans cette voie depuis cent ans, on ne peut que souhaiter au procédé Violette tout le développement qu'il mérite (1). »

Mais les solutions que nous signalons plus haut ne constituent pas des vernis.

Il y a toujours le plus grand intérêt, quand on indique l'action d'un solvant, de faire connaître exactement les conditions dans lesquelles on opère ; c'est un soin que nous avons toujours pris. Dans certains cas l'écart peut être considérable quand on augmente sensiblement la quantité de dissolvant employé, ainsi qu'on pourra s'en rendre compte en consultant le tableau suivant où, dans la colonne A, sont consignés les insolubles dans l'alcool éthylique, en employant les proportions de résine et d'alcool que nous avons données et, dans la colonne B, les mêmes insolubles quand on emploie un grand excès d'alcool.

	P. 100	P. 100
	—	—
Angola blanc	15,10	8,00
Benguela	16,50	11,00
Congo	25,30	36,00
Sierra-Leone	62,30	34,00
Kissel	57,40	50,00
Kamerun	66,70	55,00
Accra	47,80	10,00
Brésil	30,20	18,00

Le Congo seul donne, en présence d'un excès de dissolvant, un insoluble plus élevé.

Les copals Kissel et Kamerun sont peu connus ; les vernis que

(1) Fabrication des vernis, p. 120.

nous avons préparés avec le copal Kissel sont inférieurs. Avec le copal Kamerun les vernis sont acceptables ; or le Kamerun résiste mieux que le Kissel à l'action des dissolvants.

Le copal du Brésil, qui est également considéré comme le plus *tendre des copals demi-durs*, fond à basse température et est attaqué énergiquement par la plupart des réactifs.

III. — Résines tendres.

Les résines de ce groupe sont connues depuis fort longtemps. Pourtant on est surpris en constatant les caractères contradictoires que l'on rencontre dans l'exposition de leurs propriétés par les différents auteurs qui les ont étudiées.

Sandaraque. — En incisant l'écorce de petits arbres, en particulier du *Thuya articulata*, on recueille une résine, la sandaraque, qui rentre dans la composition d'un grand nombre de vernis à l'alcool.

Le *Thuya articulata* croît surtout dans l'est et le nord de l'Afrique, mais on le rencontre également dans le nord de l'Amérique.

Un arbre de l'Australie, le *Callitris preissii*, donne également une sandaraque en gros morceaux, non transparents.

La sandaraque constitue une résine tendre que certains auteurs ont considérée pourtant comme une gomme assez dure : « La dureté de la sandaraque, égale à celle du copal Kauri, est supérieure à celle du mastic qu'elle raie (1). »

A notre avis, la gomme Kauri est beaucoup plus dure que la sandaraque et il nous suffira d'ajouter que les techniciens sont d'accord pour reconnaître qu'un des défauts des vernis à la sandaraque est précisément d'être tendres.

Quand on l'écrase sous la dent, la sandaraque est réduite en poudre très facilement.

Elle provient surtout du Maroc et de l'Algérie. Au Maroc, dans la région des Haha-Chiadina, des Zaer et dans la Chaouïa du Nord, 60 000 hectares environ sont peuplés de *Thuya articulata*.

Dans le commerce, on trouve la sandaraque sous deux dénominations :

(1) LIVACHE, Vernis et huiles siccatives, p. 28.

1° *Sandaraque commune :* morceaux de différentes couleurs, allant jusqu'au rouge brun ; peu propres.

2° *Sandaraque en larmes :* morceaux choisis, plus ou moins gros, à cassure vitreuse et transparente. Leur couleur est d'un jaune très pâle ; ils ont une faible odeur et une saveur un peu amère.

Caractéristiques de la sandaraque en larmes (1) :

D_{14}	1,073
Point de fusion	145°
Chiffre de l'acide	139.7
Indice de Köttstorfer	154,3

Action des dissolvants :

	Insoluble par ébullition — P. 100	Solution. —	Insoluble. —
Alcool éthylique	Soluble.		
Ether ordinaire	—		
Alcool méthylique	35,80	Jaune clair.	Friable. Jaune d'or.
Acétone	17,80	— —	Friable. Jaune clair.
Benzène	67,40		
Alcool amylique	Soluble.		
Chloroforme	56,00		
Aniline	Soluble.	Rouge.	
Aldéhyde benzoique	18,20	Jaune rougeâtre.	Brillant. Brun rouge.
Tétrachlorure de carbone	79,00		
Essence de térébenthine	73,60		
Acétate d'amyle	Soluble.		

Nous avons dit, plus haut, combien les auteurs étaient peu d'accord sur les propriétés des résines tendres. Nous allons en fournir un exemple en citant les solubilités indiquées pour la sandaraque.

	Ether ordinaire. —	Essence de térébenthine. —
Romain (2)	Peu soluble.	Solubilité complète.
Naudin (3)	—	— —

(1) Ch. Coffignier, Sur la solubilité de quelques résines tendres (*Bull. Soc. chim.* I, 1902, p. 547).
(2) Fabrication des vernis. Roret.
(3) Fabrication des vernis.

Livache (1)	Très soluble.	Solubilité incomplète.
Guibourt (2)	Peu soluble.	Insoluble.
Dorvault (3).....	Soluble.	Soluble.
Gouillon (4).. .	Peu soluble.	Insoluble.

Or, la connaissance exacte des solubilités présente un grand intérêt. On peut voir, dans le tableau ci-dessus, que beaucoup d'auteurs donnent la sandaraque comme soluble dans l'essence de térébenthine. Dans Tingry (5) on trouve une recette pour un « vernis d'or », recette qu'on retrouve dans presque tous les traités sur la fabrication des vernis :

	gr.
Laque en grain.	125
Sandaraque	125
Sang-dragon..	15
Curcuma....	2
Gomme-gutte...	2
Térébenthine de Venise	65
Verre pilé....	190
Essence de térébenthine....	1000

Il est impossible de préparer ainsi un vernis d'or, puisque seule, parmi les composants, la térébenthine de Venise est soluble dans l'essence de térébenthine.

La sandaraque est complètement soluble à chaud dans les essences d'aspic, de romarin et de cajeput. L'essence de lavande ne la dissout pas complètement.

Schützenberger considérait la sandaraque comme composée de trois acides différents ayant les formules $C^{40}H^{62}O^{5}$; $C^{40}H^{62}O^{6}$; $C^{40}H^{60}O^{6}$ (6).

Plus tard, Balzer a donné la composition suivante (7) :

	P. 100
Eau...	0,56
Acide sandaracolique..	85,00
— callitrolique.....	10,00
Impuretés........	1,50
Cendres.	0,10
Pertes..........	2,84

(1) Vernis et huiles siccatives.
(2) Histoire naturelle des drogues simples.
(3) Officine de pharmacie pratique.
(4) Traité des vernis.
(5) Traité théorique et pratique sur l'art de faire et d'appliquer les vernis, I, p. 166.
(6) Traité de chim. générale, t. VI, p. 103.
(7) *Arch. de pharm.*, 1895.

L'acide callitrolique, que l'auteur considère comme un mélange, aurait la formule brute $C^{65}H^{84}O^{8}$.

Quant à l'acide sandaracolique, il renfermerait un groupe méthoxyle et un groupe oxhydrile.

A. Henry a reconnu un acide $C^{30}H^{48}O^{5}$ et un acide en C^{20} auquel il a donné le nom d'acide *i-pimarique* $C^{20}H^{30}O^{2}$ (1).

Plus récemment, M. Tschirch et Wolff (2), en traitant la solution éthérée par une solution de carbonate d'ammoniaque à 1 p. 100, ont retiré l'acide *sandaricique* $C^{22}H^{34}O^{3}$; $C^{22}H^{36}O^{3}$ ou $C^{22}H^{38}O^{3}$, acide inactif et non méthoxylé, dont ils ont préparé le sel monopotassique.

Par traitement au carbonate de soude à 1 p. 100, on obtient :

1° L'acide *sandaracinolique* $C^{24}H^{36}O^{3}$, dont le sel de plomb est insoluble. Acide inactif non méthoxylé, fournissant un sel monopotassique.

2° L'acide *sandaracopimarique* $C^{19}H^{28}O^{2}$, $C^{20}H^{30}O^{2}$ ou $C^{20}H^{32}O^{2}$, aiguilles fondant à 170°. Acide inactif, non méthoxylé, dont le sel de plomb est soluble et donnant un sel monopotassique.

Après l'élimination des acides résineux, le résidu peut donner, par entraînement à la vapeur d'eau, une huile essentielle bouillant entre 152° et 159°. Le nouveau résidu est un résène.

Mastic. — Le *lentistique* ou *mastic* est un arbuste toujours vert que l'on rencontre surtout en Afrique, en Syrie et en Grèce.

Le mastic a environ 3 mètres de hauteur et c'est l'arbre femelle qui est véritablement producteur de résine. On pratique des incisions légères de 3 en 3 centimètres et on récolte la gomme dans des paniers ou on la laisse s'écouler au pied de l'arbre, sur un banc de sable fin préparé à l'avance. La résinification se produit à l'air, assez rapidement, en donnant des larmes arrondies.

La récolte commence en juillet et se termine en octobre. Quatre récoltes successives donnent des résines dont la qualité va constamment en diminuant.

La dernière récolte donne même un produit trop inférieur pour la fabrication des vernis ; on l'emploie dans l'industrie des apprêts.

(1) *Chem. Soc.*, 1901.
(2) Nouvelles recherches sur la sandaraque (*Bull. Soc. chim.*, II, 1908, p. 1638).

La production moyenne est estimée à 130 000 kilogrammes par an (1).

C'est de l'île de Chio que viennent les qualités de mastic les plus appréciées, et on sait que les Orientaux utilisent cette résine pour leurs dents. On la rencontre indiquée dans quelques formules de ciments dentaires.

Comme la sandaraque, le mastic se présente sous deux aspects :

1° *Mastic en sorte*, ou mastic *femelle* : morceaux très irréguliers et quelquefois assez volumineux, d'une coloration allant du jaune au brun foncé, contenant souvent des débris de toute nature et du sable.

2° *Mastic en larmes*, ou mastic *officinal* ; c'est le mastic récolté sur l'arbre même. Variété très propre, se présentant sous l'aspect de larmes sphériques ou légèrement aplaties, quelquefois allongées. Les larmes sont irrégulières, mais généralement petites et peu colorées en jaune très pâle ; elles sont brillantes, transparentes, à cassure vitreuse.

L'odeur du mastic est faiblement balsamique, sa saveur légèrement amère. Alors que la sandaraque se casse sous la dent en donnant une poudre fine, les morceaux de mastic, au contraire, se soudent entre eux.

Les vernis au mastic sont fort peu colorés et assez souples.

Caractéristiques du mastic en larmes (2) :

D_{14}	1,057
Point de fusion	95°
Chiffre de l'acide	63,1
Indice de Köttstorfer	70,1

On a donné, comme point de fusion, 103° à 108°.

Action des dissolvants :

	Insoluble par ébullition. P. 100
Alcool éthylique	16,80
Ether ordinaire	Soluble.
Alcool méthylique	12,50
Acétone	10.20
Benzène	Soluble.

(1) Gattefossé, Le mastic (*Droguerie et prod. chim.*, septembre 1911, p. 98).
(2) Ch. Coffignier, *op. cit.*

Alcool amylique	Soluble.
Chloroforme	—
Aniline	6,10
Aldéhyde benzoïque	Soluble.
Tétrachlorure de carbone	—
Essence de térébenthine	—
Acétate d'amyle	—

Nous pourrions signaler, au sujet du mastic, les mêmes divergences entre les auteurs, quand ils indiquent les caractères de solubilité, que celles constatées à propos de la sandaraque.

On a signalé deux résines dans le mastic : une résine acide $C^{40}H^{62}O^4$ et une de formule $C^{40}H^{62}O^2$; cette dernière résine constituerait la partie insoluble dans l'alcool. La première, entièrement soluble dans l'alcool, donne une solution précipitant par le chlore. La solution alcoolique d'acétate de plomb la précipite également (1).

Dammar. — Sous ce nom on comprend une grande quantité de variétés de résines, plus ou moins tendres, dont beaucoup d'espèces ont des propriétés très voisines.

C'est Guibourt qui, le premier, décrivit la résine dammar et en caractérisa quelques types (2) : *dammar aromatique* ; *dammar austral* (*Kauri*) ; *dammar peu aromatique* ; *dammar selan* ; *dammar battu* ; *dammar célèbes*.

Violette ne signale plus que le dammar selan ou friable comme copal tendre, en indiquant les lieux de provenance : Sumatra, Java, îles Moluques et Philippines (3).

M. Livache a en outre décrit une autre variété, le *dammar noir* ou *Kala dammar*, sur laquelle il donne d'ailleurs peu de renseignements (4).

A l'heure actuelle le commerce des résines offre un assez grand nombre de types et nous en avons étudié quelques-uns dont nous donnons les caractères (5). Nous résumerons ensuite les propriétés d'autres types signalés, mais peu ou pas employés.

(1) SCHUTZENBERGER, Traité de chimie générale, t. VI, p. 103, et LIVACHE, Vernis et huiles siccatives, p. 26.
(2) Examen des résines du commerce (*Revue scient. et ind.*, février 1844).
(3) Guide pratique de fabrication des vernis, p. 177.
(4) Vernis et huiles siccatives, p. 21.
(5) CH. COFFIGNIER, Propriétés des différentes variétés de résine dammar (*Bull. Soc. chim.*, I, 1911, p. 549).

Dammar de Batavia. — Le dammar de Batavia est la variété la plus appréciée. Les morceaux sont arrondis, très mamelonnés, plus ou moins gros, se cassant facilement quand on les presse entre les doigts en donnant une poussière blanche.

Les morceaux, tous très blancs, sont classés à Batavia d'après leur grosseur. Quand on achète cette résine, on peut en prendre un lot contenant toutes les grosseurs, ou n'acheter que des caisses renfermant uniquement une grosseur donnée. Le prix est d'autant plus élevé que les morceaux sont plus gros. La classification par grosseur, dite *classification de Batavia*, est représentée par des lettres, A désignant les plus gros morceaux, et les proportions dans un lot sont les suivantes :

	P. 100
A	10.00
B	10.00
C	30.00
D	22.00
E	28.00

Les morceaux marqués E sont excessivement petits et contiennent beaucoup de poussière.

Caractéristiques :

D_{14}	1,031
Point de fusion	100°
Chiffre de l'acide	35,5
Indice de Köttstorfer	39,2

Action des dissolvants :

	Insoluble par ébullition — P. 100	Solution. —
Alcool éthylique	28,50	
Ether ordinaire	3,50	
Alcool méthylique	34,30	
Acétone	16,50	
Benzène	Soluble.	
Alcool amylique	12,40	
Chloroforme	Soluble.	
Aniline	—	Jaune orangé.
Aldéhyde benzoïque	—	Brun rouge.
Tétrachlorure de carbone	—	
Essence de térébenthine	—	
Acétate d'amyle	2,70	

L'alcool amylique donne 12,40 p. 100 d'insoluble ; mais si l'on évapore une solution de dammar dans l'essence de térébenthine et si on épuise le résidu par l'alcool amylique, on arrive à une dissolution complète.

Signalons encore les divergences entre auteurs. Dans l'alcool, Thomson a indiqué un insoluble de 43 p. 100 et M. Halphen un insoluble de 24,70 p. 100. D'après M. Livache et le *Manuel Roret*, la dissolution serait facile à l'ébullition. Dans le benzène, M. Livache a reconnu une solubilité incomplète et M. Halphen une solubilité parfaite.

DAMMAR PADANG. — Du nom de la province et de la ville de Sumatra. Les morceaux sont assez réguliers, de tailles différentes, mais ne sont jamais très volumineux. Leur couleur est d'un blanc jaunâtre. Variété très propre.

La pulvérisation au mortier donne une poudre blanche, adhérente.

Caractéristiques :

D_{18}	1.036
Point de fusion	95°
Chiffre de l'acide	31,4
Indice de Köttstorfer	33,7

Action des dissolvants :

	Insoluble par ébullition. — P. 100	Solution. —	Insoluble. —
Alcool éthylique	20.30		Friable. Blanc.
Ether ordinaire	4,50		— —
Alcool méthylique	53,00		Brillant. Jaune clair.
Acétone	14,70	Jaune clair.	Friable. Blanc.
Benzène	Soluble.		
Alcool amylique	7,60	—	— Jaune.
Chloroforme	Soluble.		
Aniline	—	Jaune rougeâtre.	
Aldéhyde benzoïque	—	— brun.	
Tétrachlorure de carbone	—	Ambrée.	
Essence de térébenthine	—	—	
Acétate d'amyle	6,20	Jaune clair.	Brillant. Jaune clair.

DAMMAR BORNÉO. — Provient de l'île de l'archipel Indo-Malais, capitale de l'île de Java. Variété très sale, avec poussière grise et noirâtre et débris végétaux. Les morceaux sont petits, blancs, jaunes et transparents ou laiteux et opaques. La poudre, d'un gris rosé, adhère au mortier.

Caractéristiques :

D_{18}	1.048
Point de fusion	120° (se ramollit à 70°)
Chiffre de l'acide	35,1
Indice de Kottstorfer	64,5

Action des dissolvants :

	Insoluble par ébullition. — P. 100.	Solution.	Insoluble.
Alcool éthylique	23,60	Jaune clair.	Gris sale.
Ether ordinaire	9,60	Ambrée.	Marron clair.
Alcool méthylique	31,90	Jaune clair.	— foncé.
Acétone	20,40	— —	— clair.
Benzène	7.50	— —	Marron.
Alcool amylique	12.20	— d'or.	Brun clair.
Chloroforme	7.40	— clair.	Marron.
Aniline	16.00	Brun rouge.	Noir.
Aldéhyde benzoïque	8,00	— —	—
Tétrachlorure de carbone.	8,40	Jaune clair.	Marron foncé.
Essence de térébenthine	4.60	—	—
Acétate d'amyle	10.10		—

Le dammar de Bornéo a été étudié également par Gottlieb qui en signale deux variétés (1).

La première, que les indigènes désignent sous le nom de *dammar duging*, paraît provenir du *Dipterocarpus retinodendron*. Par traitement au carbonate de soude l'auteur a extrait :

L'acide *dagingoléique*, blanc jaunâtre, fondant à 170°, de formule $C^{22}H^{44}O^4$ et représentant 35 p. 100 de la résine. Par traitement à la soude on retire 15 p. 100 d'acide *dagingénoléique* $C^{13}H^{26}O^3$, fondant à 125-126°.

Il reste 16 p. 100 de résène $C^{22}H^{28}O$ et une huile bouillant entre 165° et 200° (15 p. 100).

(1) Sur une résine Dammar provenant de Bornéo (*Bull. Soc. chim.*, II, 1912, p. 719).

Les caractéristiques de cette résine sont les suivantes :

Point de fusion......	130° à 150°
Chiffre de l'acide...	140° à 151°
Indice de Köttstorfer..	163.5 à 165.2

L'insoluble dans l'alcool est de 18 p. 100.

La seconde variété est une résine fossile, d'origine récente, que l'on trouve dans les mêmes endroits que la précédente. Le point de fusion est compris entre 130° et 150°. L'alcool en dissout 28 p. 100 et l'éther ordinaire 65 p. 100.

La solution éthérée traitée par le carbonate d'ammoniaque donne 18 p. 100 d'un acide $C^{16}H^{26}O^2$ fondant à 135° ; par le carbonate de soude, 25 p. 100 d'un acide $C^{14}H^{32}O^2$, fondant à 103-105° ; par la soude, 18 p. 100 d'un acide $C^{12}H^{18}O^2$, fondant à 120-122°. L'entraînement à la vapeur d'eau permet d'extraire 8 p. 100 d'huile volatile et il reste 6 p. 100 de résène qui, seul, n'est pas soluble dans l'éther.

La partie insoluble dans l'éther renferme 3 p. 100 d'un acide $C^{11}H^{20}O$ ou $C^{12}H^{22}O$ et 15 p. 100 de résène $C^{12}H^{22}O^2$ (1).

DAMMAR SINGAPOUR. — Ce dammar tire son nom de l'île et de la ville de l'Indo-Chine méridionale.

Les morceaux sont de tailles différentes, blancs et jaunâtres, mais très propres. La pulvérisation en est facile et la poudre adhère au mortier.

Caractéristiques :

D_{18}	1.057
Point de fusion...........	95° (se ramollit à 55°)
Chiffre de l'acide........	30.1
Indice de Köttstorfer..	39.3

Action des dissolvants :

	Insoluble par ébullition — P. 100.	Solution —	Insoluble —
Alcool éthylique.....	19,10		Brillant. Jaune d'or.
Ether ordinaire	1,00		Jaune orangé.
Alcool méthylique...	24,60		Brillant. Jaune d'or.

(1) Sur une résine dammar d'origine fossile récente, provenant de Bornéo (*Bull. Soc. chim.*, II, 1912. p. 720).

	Insoluble par ebullition — P. 100	Solution —	Insoluble —
Acétone.............	14,00	Jaune clair.	Brillant. Jaune foncé.
Benzène.............	Soluble.	Presque incolore.	
Alcool amylique.....	5.80	Jaune clair.	Brillant. Jaune clair.
Chloroforme	Soluble.		
Aniline..............	—	Jaune rougeâtre.	
Aldéhyde benzoique..	—	— orangé.	
Tétrachlorure de carbone..............	2.50		
Essence de térébenthine..............	Soluble.	Jaune clair.	
Acétate d'amyle......	4.10	—	Friable. Blanc.

Dammar Pontianak. — Variété provenant de l'île de Bornéo. Se présente sous le même aspect que le dammar Singapour, mais plus blanc dans l'ensemble. Poudre blanche adhérant peu au mortier pendant le broyage.

Caractéristiques :

D_{18}............................	1,025
Point de fusion..................	110° (se ramollit à 65°)
Chiffre de l'acide................	19.9
Indice de Kottstorfer.	30.9

Action des dissolvants :

	Insoluble par ébullition. — P. 100	Solution. —	Insoluble —
Alcool éthylique......	22,40	Ambrée.	Brillant. Jaune clair.
Ether ordinaire... ..	4.10		Friable. Blanc.
Alcool méthylique....	29,40	-	Brillant. Jaune clair.
Acétone.............	16,40	Jaune clair.	Brillant. Jaune.
Benzène ....,	Soluble.	Opaline.	
Alcool amylique... .	3.70	Ambrée.	Noirâtre.
Chloroforme.........	Soluble.	Opaline.	
Aniline..............	—	Jaune rougeâtre.	
Aldéhyde benzoïque...	—	—	
Tétrachlorure de carbone..........	—	Opaline.	

	Insoluble par ébullition — P. 100	Solution. —	Insoluble. —
Essence de térébenthine	soluble.	Jaune clair opaline.	
Acétate d'amyle ..	4.60	Jaune clair.	Jaune rougeâtre.

DAMMAR SUMATRA. — Provient de l'île de l'archipel de la Sonde. Certains morceaux sont jaunâtres, caverneux et mats ; d'autres noirs, rougeâtres et bruns, durs et brillants. L'ensemble est poussiéreux et contient beaucoup d'impuretés et des débris de bois. La poudre est brun clair ; les morceaux caverneux se pulvérisent très facilement, les morceaux durs difficilement en donnant une poudre n'adhérant pas au mortier.

Caractéristiques :

D_{18}	1.004
Point de fusion..................	190° (se ramollit à 115°)
Chiffre de l'acide	59,6
Indice de Köttstorfer	64.5

La densité des morceaux durs est de 1,009 ; les morceaux caverneux et tendres ont une densité légèrement inférieure à 1.

Action des dissolvants :

	Insoluble par ébullition — P. 100	Solution —	Insoluble. —
Alcool éthylique......	45.50	Rougeâtre.	Gris et marron.
Ether ordinaire......	37.90	Jaune clair.	Marron foncé.
Alcool méthylique....	52.20	Rougeâtre.	Jaunâtre et marron.
Acétone	45.30	—	Gris et marron.
Benzène	18.30	Jaune clair.	Marron foncé.
Alcool amylique.....	34,20	Rougeâtre.	—
Chloroforme	13.10	Jaune d'or.	Noirâtre.
Aniline	32,80	Brun noir.	Noir.
Aldéhyde benzoïque...	24,70	— rouge.	—
Tétrachlorure de carbone..............	31.60	Jaune clair.	Marron foncé.
Essence de térébenthine..............	12.60	— d'or.	Noirâtre.
Acétate d'amyle......	30.00	— —	—

DAMMAR BATJAN. — Provient d'une île du groupe des Moluques. Les morceaux sont assez volumineux et de colorations différentes :

certains sont blancs, d'autres jaunes, d'autres rougeâtres. Pulvérisés au mortier, ils donnent une poudre rose, n'adhérant pas.

Caractéristiques :

D_{18}	1,032
Point de fusion	105° (se ramollit à 60°)
Chiffre de l'acide	18,5
Indice de Köttstorfer	19.6

Action des dissolvants :

	Insoluble par ébullition. — P. 100	Solution. —	Insoluble —
Alcool éthylique	32,80	Jaune clair.	Brillant. Jaune clair.
Ether ordinaire	3,20		Friable. Blanc.
Alcool méthylique	40,00	—	Friable. Jaune clair.
Acétone	21.30	—	Friable. Blanc.
Benzène	3,10	(1)	
Alcool amylique	10.90	Jaune clair.	Brillant. Jaune.
Chloroforme	3,60	(2)	
Aniline	Soluble.	Jaune orangé.	
Aldéhyde benzoïque	—	Brun foncé.	
Tétrachlorure de carbone	11,40	Jaune clair.	Brun foncé.
Essence de térébenthine	2,70	(3)	Jaune brun.
Acétate d'amyle	7,30	Jaune orangé.	Brillant. Brun rouge.

Les types décrits ci-dessus sont ceux que l'on rencontre couramment dans le commerce. Mais on en a signalé beaucoup d'autres.

Pourtant, chose curieuse à remarquer, les anciens ouvrages sur les vernis sont muets sur la résine dammar. Dans le traité très complet de Tingry, publié en 1803, on ne trouve pas une seule description où les propriétés signalées soient analogues à celles du dammar.

(1) Solution incolore à chaud, se séparant en deux couches à froid : la supérieure, très importante, est limpide, l'inférieure est opaline.

(2) Solution incolore à chaud, se séparant en deux couches à froid : la supérieure, très importante, est opaline ; l'inférieure est limpide.

(3) Solution jaune pâle à chaud, se séparant en deux couches à froid : la supérieure, peu importante, est limpide ; l'inférieure est opaline.

Il faut arriver à l'ouvrage de Tripier-Devaux (1845) (1) pour trouver la reproduction d'un mémoire de Guibourt sur les propriétés générales des copals où l'on peut lire les caractères de quelques variétés que nous résumons ci-dessous :

DAMMAR PUTI OU BATTU. — La résine est blanche et transparente ; sa couleur devient dorée en vieillissant. Elle est incomplètement soluble dans l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine.

M. Naudin (2) a décrit sous ce nom une résine dammar qu'il appelle encore : *dammar de Batavia* ou *dammar des Indes*. Nous pensons, d'après les caractères signalés plus haut, que cette variété se rapprochait de celle actuellement offerte sous le nom de *dammar de Sumatra*.

DAMMAR AROMATIQUE. — L'odeur agréable rappelle celle des écorces d'orange sèches. Assez dure, à cassure vitreuse, se pulvérisant facilement. La partie centrale des morceaux est d'un blanc laiteux ; il y a ensuite une couche transparente jaunâtre, puis une croûte mince.

Action des dissolvants :

Alcool..................................	3 p. 100	d'insoluble.
Ether ordinaire..................	Soluble.	
Essence de térébenthine...........	93 p. 100	—

Pas de lieu d'origine nettement indiqué. Dureté et insoluble dans l'essence de térébenthine tout à fait anormaux pour une variété de dammar.

DAMMAR AUSTRAL. — Guibourt écrit, au sujet de ce dammar : « Je nomme ainsi la résine du *Dammara australis*, arbre des plus élevés parmi ceux de l'île septentrionale de la Nouvelle-Zélande, où il porte le nom de *kauri* ou *kouri*. Il laisse découler de son tronc et de ses rameaux une résine nommée *care* par les indigènes et *cowdec gum* ou *kouri résin* par les Anglais. Cette résine ressemble en quelque sorte à l'élémi. Les naturels en mâchent habituellement. Ils recueillent également la suie qui provient de sa combustion, et s'en servent pour colorer d'une manière indélébile les dessins tatoués qu'ils font au visage. »

(1) Traité théorique et pratique sur l'art de faire les vernis, p. 82.
(2) Fabrication des vernis, p. 34.

Les insolubles sont les suivants :

	P. 100	P. 100
Alcool éthylique	43.30	[12.30]
Ether ordinaire	36,66	[47.30]
Essence de térébenthine	80,00	[71,90]

Les chiffres que nous indiquons entre crochets sont ceux que nous avons trouvés avec la kauri busch dont nous parlons plus loin. Exception faite pour l'insoluble dans l'alcool, ces nombres se rapprochent de ceux de Guibourt.

M. Livache donne aussi à cette variété les noms de *dammar de la Nouvelle-Zélande ou kauri* (1). Les caractères physiques, à part la mollesse qui peut s'expliquer par le genre de récolte de la résine, sont les mêmes que ceux de la gomme kauri.

C'est pourquoi nous avons indiqué qu'il ne nous paraissait pas logique de placer cette variété parmi les dammars (2). M. Gouillon a soutenu, après nous, la même thèse (3).

Dammar peu aromatique. — D'après Guibourt, ce dammar serait du dammar austral ancien, dont la plus grande partie de l'huile odorante serait disparue.

Action des dissolvants :

	P. 100	
Alcool éthylique	37,00	d'insoluble.
Ether sulfurique	17,00	—
Essence de térébenthine	87.00	—

Dammar selan. — A l'époque de Guibourt, on en trouvait deux sortes dans le commerce : « La première sorte, *copal tendre de Nubie*, est en larmes arrondies ou allongées de 1 à 2 centimètres d'épaisseur, sur 2 à 4 centimètres de longueur. Elle est vitreuse, presque incolore et transparente à l'intérieur, terne et blanchâtre en surface. La seconde sorte est en larmes plus volumineuses, mamelonnées à leur surface, toujours vitreuses et incolores à l'intérieur, ou en masses irrégulières, anguleuses, d'un aspect gris ou noirâtre, et mélangées d'impuretés qui leur ôtent leur transparence (4). »

(1) Vernis et huiles siccatives, p. 21.
(2) Manuel du fabricant de vernis, 1902, p. 22.
(3) Traité méthodique de la fabrication des vernis, 1912, p. 21.
(4) Examen des résines du commerce (*Revue scient. et indust.*, février 1844).

Action des dissolvants :

Alcool éthylique...............	20,86 p. 100 d'insoluble.
Ether sulfurique...............	2.00 —
Essence de térébenthine........	Soluble.

Violette, dans son excellent ouvrage, ne parle que de cette variété, qu'il appelle *dammar friable* ou *copal tendre* (1) :

Densité	1.097 à 1,123.
Point de fusion........................	100°

Soluble dans la benzine, insoluble dans l'alcool amylique.

Violette indique comme provenances : les îles Moluques et Philippines, Java et Sumatra.

On peut remarquer que les caractères assignés à cette espèce sont tout à fait analogues à ceux que nous avons indiqués pour les sortes commerciales actuelles.

Dammar noir. — Variété décrite par M. Livache (2) et dont Guibourt n'a pas fait mention. Appelée aussi *Kala dammar.* Elle provient des Indes où les indigènes la récoltent par entailles faites dans l'écorce et le tronc du *Canarium strictum.* Morceaux larges, d'une couleur allant du jaune au brun rouge, au brun et même au noir.

On nous a remis un petit échantillon de cette variété : morceaux petits, noirs, durs et très brillants.

Encore décrite comme suit (3) : matière brune, morceaux larges à cassure vitreuse.

Facilement soluble dans la benzine, le chloroforme, l'essence de térébenthine. Partiellement soluble dans l'alcool et l'éther. Elle fond à 125° et donne à la calcination 0,78 p. 100 de cendres. Elle paraît convenir à la fabrication des vernis noirs durs.

Dammars de Malaisie. — Toute une série de qualités différentes ont été examinées par l'*Imperial Institut* (4).

Dammar Perak: jaune clair pâle, friable ; en partie soluble dans l'alcool, soluble dans l'éther et presque entièrement soluble

(1) Guide pratique de la fabrication des vernis, p. 77.
(2) Vernis et huiles siccatives, p. 21.
(3) *Mercure scientifique*, 1906, p. 70.
(4) *Mercure scientifique*, 1906, p. 164.

dans l'essence de térébenthine. Fond à 90° ; laisse 0,26 p. 100 de cendres.

Dammar Kumus : brun rougeâtre, translucide ; en partie soluble dans l'alcool, presque complètement dans l'éther, soluble dans l'essence de térébenthine en solution foncée. Fond à 94° ; laisse 0,08 p. 100 de cendres.

Dammar Mata Kuching : larmes ovoïdes, transparentes, légèrement jaunes, dures. Presque entièrement soluble dans l'alcool, complètement dans l'éther et l'essence de térébenthine. Cette dernière solution constitue un vernis donnant une couche dure, brillante et presque incolore. Fond à 87°, laisse 0,05 p. 100 de cendres.

Dammar Songyi : morceaux irréguliers, durs, brun foncé. En partie soluble dans l'alcool et dans l'éther ; complètement dans l'essence de térébenthine ; mais le vernis laisse une couche molle et terne. Fond à 180° ; laisse 0,52 p. 100 de cendres.

Dammar Meranti : résine opaque, friable, blanc jaunâtre. Soluble dans l'essence de térébenthine ; en partie dans l'alcool et dans l'éther. Le vernis donne une couche terne et poisseuse. Fond à 185° ; laisse 0,03 p. 100 de cendres.

Dammar Mata Kuching de Jempol : morceaux durs, transparents et clairs. Partiellement soluble dans l'alcool, complètement dans l'éther et dans l'essence de térébenthine. Cette dernière solution donne une couche presque incolore, dure et brillante. Fond à 92° ; laisse 0,06 p. 100 de cendres.

Dammar Rengkong : petites larmes dures et transparentes, jaune pâle. En partie soluble dans l'alcool et dans l'éther ; complètement dans l'essence de térébenthine, en donnant une solution opalescente, laissant une couche dure mais sans brillant. Fond à 200° ; laisse 0,25 p. 100 de cendres.

Dammar Merawan : larmes translucides, blanc jaunâtre. Soluble dans l'éther et dans l'essence de térébenthine, en partie dans l'alcool. La solution dans l'essence donne une couche dure, brillante et claire. Fond à 97° ; laisse 0,25 p. 100 de cendres.

Dammar Strayah : morceaux d'un brun jaunâtre. Partiellement soluble dans l'alcool et dans l'éther, complètement dans l'essence de térébenthine. La couche obtenue est assez dure, mais sans brillant. Fond à 190°, laisse 0,09 p. 100 de cendres.

Caractéristiques dans l'ordre indiqué :

	Chiffre de l'acide	Indice de Köttstorfer	Coefficient d'éthérification
	—	—	—
1	45.3	46.7	1.4
2	72,0	72.0	
3	38,5	38.5	
4	33.0	34,3	1,3
5	72,0	72,0	
6	33,0	33,0	
7	46.5	46.7	0,2
8	38.5	38,5	
9	55,0	55.0	

DAMMAR CAMBODGE (1). — Provient de la région forestière. Morceaux d'un blanc jaunâtre, brillants; certains sont très propres, d'autres contiennent des impuretés.

Caractéristiques :

D_{20}	1.072
Point de fusion	98°
Chiffre de l'acide	28.00
Indice de Köttstorfer	50,00

DAMMAR COCHINCHINE (1). — Envoyée sous le nom de *dammar blonde rouge inférieure*. Morceaux allongés, d'un jaune brun clair, très friables, à surface légèrement brillante.

D_{20}	1.071
Point de fusion	187°
Chiffre de l'acide	39,00
Indice de Köttstorfer	89,00

Nous verrons plus loin que la dammar est employée dans l'industrie des vernis pour préparer des vernis blancs, dits *vernis cristal*.

Nous avons essayé les diverses variétés sur lesquelles nous avons donné des renseignements complets. La résine est agitée avec de l'essence de térébenthine dans un flacon bouché. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant (2).

(1) P. NICOLARDOT et CH. COFFIGNIER, Caractéristiques de quelques nouvelles résines (*Bull. Soc. chim.*, I, 1919, p. 579).
(2) CH. COFFIGNIER, La résine dammar (*Revue chim. ind.*, juillet 1912, p. 179).

	Grammes.	Essence. — Cent. cubes.	Dissolution en — jours.
Padang	55	75	7
Bornéo	—	85	12
Singapour	—	75	9
Pontianak	—	75	4
Sumatra	—	115	13
Batjan	—	75	7

Pour chacun de ces essais, nous sommes parti de 55 grammes de résine et de 75 centimètres cubes d'essence ; nous avons ajouté de l'essence, 10 centimètres cubes par 10 centimètres cubes, dans les cas où la dissolution se faisait mal et était trop épaisse.

Les vernis obtenus dans ces conditions présentent, à l'examen pratique, les caractères suivants :

	Couleur. —	Sèche en —
Padang	Blanc (légèrement laiteux).	6 heures.
Bornéo	Jaune clair.	9 —
Singapour.	Blanc pur, vif.	8 — et demie (très brillant).
Pontianak.	Blanc ambré (laiteux)	8 et demie.
Sumatra	Jaune foncé (dépose un peu).	5 — (mat).
Batjan	Blanc laiteux.	8 — et demie.

M. Stewart a fait remarquer qu'il était souvent « très difficile ou impossible » de distinguer la gomme dammar de la gomme kauri (1). C'est une affirmation que les spécialistes admettront difficilement, surtout pour le plus grand nombre des variétés de dammar. L'auteur a ajouté que la tonne de kauri valait 1 500 francs et la tonne de dammar 500 francs. Ces chiffres ne correspondent pas aux prix de l'époque où les belles variétés de kauri atteignaient jusqu'à 8 000 francs la tonne et celles de dammar 1 500 à 2 000 francs.

M. Stewart a également affirmé que l'alcool absolu dissout entièrement la kauri et que le dammar laisse un résidu blanc.

Plus tard ce même auteur a écrit que la classification des diverses sortes de dammar est confuse et il a ajouté, parlant de la question des solubilités traitée par divers auteurs : « On y trouve l'action

(1) Recherche et dosage de la gomme dammar dans la gomme kauri (*Bull. Soc. chim.*, II, 1909, p. 1 050).

des dissolvants sur ces résines et l'on indique si elles sont solubles, partiellement solubles ou insolubles, mais sans donner aucune indication sur les proportions des produits solubles et des produits insolubles (1) ».

Tout ce qui précède montre combien cette affirmation est peu justifiée et nous avons indiqué tous les travaux où M. Stewart aurait pu trouver les renseignements qu'il déclare inexistants.

L'auteur donne ensuite les caractéristiques, d'après divers auteurs :

	Kauri.	Dammar.	Expérimentateurs
	—	—	—
Indice d'acidité... ...	37.39	35.22	Lewkowitsch.
—		20 à 30	Dieterich.
—	64 à 81	33 à 35	Lippert et Reissiger.
Indice de saponification.	53.84	32.73	Lewkowitsch.

Action des dissolvants à froid :

	Kauri	Dammar.
	—	—
Térébenthine.	Presque insoluble.	Presque totalement soluble.
Benzène....	Très soluble.	Presque insoluble.
Gazoline......	Insoluble.	Partiellement soluble.

Il est curieux de remarquer que M. Stewart est encore plus vague que les auteurs auxquels il reproche de l'être.

On a signalé dans la dammar la présence d'un terpène et d'hydrates de ce terpène. De la solution alcoolique de dammar, Franchimont a extrait ce terpène, le *dammaryle* $C^{10}H^{16}$, et un acide précédemment reconnu par Dulk, l'acide *dammarylique* $C^{36}H^{60}O^{3}$.

Quand on soumet la dammar à l'action du permanganate de potasse, on obtient un acide bibasique, amorphe, $C^{20}H^{32}O^{6}$, soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau. Il y a en même temps production d'acides acétique, propionique et butyrique et d'aldéhyde.

Chauffée avec le bioxyde de manganèse et l'acide chlorhydrique, la dammar donne un composé chloré $C^{20}H^{31}O^{2}Cl$, à réaction neutre. L'acide chlorhydrique sec, en réagissant sur la solution

(1) Recherche et dosage de la résine dammar dans la résine kauri (*Moniteur scientifique*, 1912, p. 769, d'après *Journ. of. Soc. of chem. Ind.*).

alcoolique. donne également naissance à un dérivé chloré de formule $C^{36}H^{61}O^{4}Cl$.

Franchimont a également signalé des dérivés nitré et sulfoné. solubles dans l'eau.

L'acide acétique concentré permet d'obtenir un dérivé acétylé, cristallisé, soluble dans l'alcool.

Glimmann a assigné à la résine dammar, sans indiquer la sorte, la composition suivante (1) :

Acide dammarolique...	23.00
α-résène	40.00
β-résène	22.50
Eau	2.50
Cendres	3.50
Impuretés	8.00
Pertes (essences. etc.)	0.50
	100.00

L'acide *dammarolique*, $C^{56}H^{80}O^{8}$, est bibasique. L'α-résène, $C^{11}H^{17}O$, fond à 65° ; il est soluble dans l'alcool. Le β-résène, $C^{31}H^{52}O$, fond à 200° : il est insoluble dans l'alcool, mais soluble dans le chloroforme.

La variété étudiée fondait à 100°, était soluble dans le chloroforme, le benzène et le sulfure de carbone, partiellement dans l'éther, l'alcool et l'acétone.

Colophane. — La gemme extraite de différents pins donne, par distillation, de l'essence. Il reste dans la cornue un résidu appelé *colophane* ou *arcanson*, constituant une résine très ordinaire dont il est fait un large emploi dans l'industrie des vernis.

Les gemmes bien propres fournissent des colophanes peu colorées ; celles qui le sont moins donnent des *brais clairs*.

Enfin, la distillation des gemmes prises au fond des chaudières de fusion produit les *brais noirs*.

Quelle que soit la qualité traitée, les produits obtenus sont coulés dans des fûts en bois contenant environ 300 kilogrammes.

On trouve dans le commerce de la colophane presque blanche désignée sous le nom de *colophane verre à vitre*.

Une distillation soignée ne suffit pas pour obtenir un produit

(1) *Arch. de pharm.*, 1896, p. 585.

aussi pâle et on a préconisé l'action de beaucoup de corps chimiques : chlore, acide sulfurique sous pression, solution de bichromate de potasse à 12 p. 100, solution de chlorure de zinc à 5 p. 100.

D'après Hunt et Pochin, on aurait pratiqué en Angleterre la décoloration de la colophane en la distillant à 200°, dans un courant de vapeur d'eau surchauffée. On condense une résine opaque que l'on déshydrate dans le vide. Le rendement est d'environ 75 p. 100 ; les premières portions sont tout à fait blanches.

La gemme est filtrée sur de la paille. En brûlant cette paille il s'écoule une gemme contenant encore 10 p. 100 d'essence.

On a estimé à 50 000 tonnes par an la production des colophanes et brais en France. En dehors de l'industrie des vernis, on les emploie à la fabrication des essences et huiles de résine, en papeterie et en savonnerie.

Quand on fond la colophane et qu'on y incorpore 10 p. 100 d'eau, on obtient un hydrate appelé *résine jaune* ; c'est la base des anciennes torches et des *chandelles de résine.*

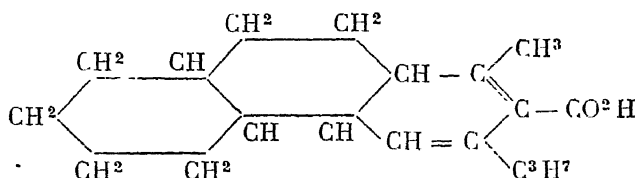
La densité de la colophane est comprise entre 1,070 et 1,080. Par la méthode du flacon, un brai clair nous a donné 1,072. Le point de fusion, d'après divers auteurs, serait compris entre 120° et 135°. Le chiffre de l'acide varie de 168 à 171,5 et l'indice de Köttstorfer de 168 à 173,9 (d'après nos déterminations). Elle est soluble dans la plupart des dissolvants.

Elle est surtout constituée par un acide que Flückiger a dit être de l'acide abiétique anhydre $C^{44}H^{62}O^{4}$.

Dans la colophane d'Amérique, Fahrion a trouvé de l'acide sylvique $C^{20}H^{30}O^{2}$, acide contenant deux doubles liaisons et capable de donner des acides oxysylviques. L'auteur a également signalé la présence d'une petite quantité d'un anhydride d'acide (1).

La constitution de l'acide de la colophane a été étudiée par un grand nombre d'auteurs. Dans un mémoire fort long, P. Lévy a fait une critique des diverses formules proposées. Pour lui une seule peut être acceptée ; c'est la formule proposée par Easterfeld et Bagley :

(1) Études sur la colophane (*Moniteur scientifique*, 1903, p. 344 à 371).

```
                 CH²     CH²
                  /‾‾‾‾‾‾‾‾\             /CH³
     CH²___CH/          \CH — C
     /          \          /        \\
CH²<            >‾‾‾‾‾‾‾<          C — CO²H
     \_________/CH     CH\CH = C<
      CH²      CH²                  \C³H⁷
```

L'acide abiétique devrait donc être considéré comme un acide carboxylé, contenant deux doubles liaisons. Le groupe C^3H^7 est un groupe isopropyle (1).

E. Elligson a pris le poids moléculaire de cet acide, préparé par extraction alcoolique de la colophane.

La méthode cryoscopique a donné :

En solution acétique	....	263 à 275
— benzénique	....	507 à 533
— phénolique	....	279 à 284

L'ébullioscopie donne également des chiffres différents. Cet acide abiétique fond à 150-152° et paraît s'oxyder aux environs de cette température.

Les abiétates ne sont pas neutres ; presque tous renferment un excès d'acide. Les sels des métaux lourds sont insolubles dans l'eau (2).

La distillation de la colophane espagnole, sous une pression réduite de 22 millimètres, a permis à Sureda de recueillir à 172° un acide qu'il nomme acide *abiétinique*. L'ébullioscopie donne la formule $C^{19}H^{28}O^2$; par la cryoscopie, la formule paraît doublée (3).

Cristaux fondant à 153-154°, solubles dans l'alcool méthylique.

L'hydrogénation au noir de platine conduit à un composé tétrahydrogéné. Cet acide a donc deux doubles liaisons. Distillé avec du soufre, il donne un résène de formule $C^{18}H^{18}$.

Dans une étude nouvelle et récente de l'acide abiétique, P. Lévy a condensé toutes les recherches précédentes. Il considère l'acide abiétique comme un véritable acide carboxylé en relation avec

(1) Considérations sur la constitution de l'acide abiétique (*Bull. Soc. chim.*, II, 1913, p. 970).

(2) Sur l'acide abiétique et quelques-uns de ses sels (*Bull. Soc. chim.*, II, 1914, p. 490, d'après *Ann. chem. Soc.*, t. XXXVI, 1914).

(3) Sur l'acide abiétinique de la colophane espagnole (*Bull. Soc. chim.*, II, 1915, p. 490, d'après *Ann. Soc. esp. Ph. Ch.*, t. XIII, 1915).

le résène $C^{18}H^{18}$. Il contient un noyau benzénique hexahydrogéné et un groupe isopropyle. Le groupe carboxylique est fixé sur un carbone tertiaire.

L'examen des différentes formules proposées a conduit l'auteur à la conclusion qu'aucune d'elles ne satisfait à tous les faits reconnus. D'après l'auteur, seule peut être considérée comme certaine la formule empirique $C^{20}H^{30}O^{2}$ (1).

Un acide abiétique pur a été préparé par Cohn en agitant fréquemment le mélange suivant :

	Parties.
Colophane blanche	50
Alcool méthylique	50
Éther ordinaire	6 à 7

L'opération se fait au bain-marie. Les cristaux formés sont essorés et lavés à l'alcool méthylique froid. On obtient ainsi 28 p. 100 d'acide abiétique très pur, fondant entre 156° et 162°. Une nouvelle cristallisation permet de l'avoir encore plus pur (2).

Quand on chauffe cet acide au bain d'huile, à 160-170°, on obtient par refroidissement une masse dure ressemblant à la colophane blanche, de $D_{15} = 1,072$ (colophane blanche $D_{15} = 1.080$). En chauffant à 200°, on transforme en colophane jaune, $D_{15} = 1,070$. Comme il n'y a pas de perte de poids dans la transformation, Cohn en conclut que la colophane naturelle ne peut pas être un anhydride de l'acide abiétique, mais vraisemblablement l'acide lui-même solidifié sous l'aspect vitreux.

L'ammoniaque étendue peut dissoudre presque complètement la colophane, tandis que l'ammoniaque concentrée donne une masse brune gélatineuse. Cette masse desséchée est à peu près entièrement soluble dans l'eau.

Les résinates d'ammonium précipitent les colorants basiques par addition d'acide acétique. Les sels des métaux lourds donnent des résinates. Le sel de cuivre est facilement soluble dans l'éther ; il reste une petite quantité d'un autre sel insoluble qui, décomposé par l'acide chlorhydrique. donne une résine

(1) Considérations sur la constitution de l'acide abiétique (*Moniteur scientifique*, 1916, p. 131, d'après *Zeit. fur anorganische Chemie*).

(2) Recherches sur la colophane et l'acide abiétique (*The oil and colour Trades Journ.*, 1917).

amorphe dont la quantité dépend de l'âge de la colophane ; il y en a jusqu'à 33 p. 100 dans les vieilles colophanes.

M. O. Ellingson obtient l'acide abiétique pur en chauffant un quart d'heure au bain-marie :

	Grammes.
Colophane	800
Alcool à 70 p. 100	1.500

La solution obtenue est jaune et il reste un mélange rougeâtre, donnant une émulsion blanche par agitation. Abandonné au repos, ce mélange se sépare en deux couches ; le liquide surnageant est décanté, la partie solide est traitée comme la colophane et on recommence une fois encore l'opération.

On reprend enfin par l'alcool à 95°, à chaud, et on fait sept cristallisations successives. Le produit de la dernière cristallisation est de l'acide abiétique pur, cristaux incolores fondant à 152°. Les points de fusion précédemment indiqués variaient entre 120° et 182°.

La détermination du poids moléculaire a donné 272 à 533, selon les dissolvants employés (cryoscopie) et 185 à 378 (ébullioscopie). L'auteur admet comme formule $C^{19}H^{28}O^{2}$ ou $C^{20}H^{30}O^{2}$, cette dernière lui paraissant plus certaine.

L'abiétate de sodium préparé avec cet acide permet d'obtenir divers abiétates métalliques, par double décomposition avec des solutions de sels métalliques.

Ces divers abiétates sont des sels normaux ou acides, avec des proportions variables d'acide abiétique, se dissolvant dans le benzène, le sulfure de carbone, l'alcool amylique, l'essence de térébenthine. L'alcool méthylique est un moins bon dissolvant (1).

M. A. Vèzes a mesuré les chaleurs de combustion des colophanes de diverses couleurs et a indiqué les chiffres suivants (2).

	Calories.
Colophanes extra-pâles	9.171
— pâles	9.153
Brais clairs	9.115
Brais	9.074

(1) Sur l'acide abiétique et quelques-uns de ses sels (*Moniteur scientifique*, septembre 1918, d'après *Journ. of the americ. chem. Soc.*, 1914).

(2) Chaleur de formation de l'acide pimarique (*Soc. des sciences phys. et nat. de Bordeaux*, juin 1918).

En exposant deux échantillons colorés à l'action de l'air et de l'oxygène, pendant trois mois à 130°, les chiffres obtenus ont été 8 889 et 8 552 calories. Ces chiffres confirment l'opinion que les colophanes sont d'autant plus colorées qu'elles absorbent davantage d'oxygène pendant la fabrication. On tend vers 9 200 calories pour les colophanes blanches, ce qui est la chaleur de combustion de l'acide pimarique cristallisé.

A. Grün et R. Winkler ont étudié l'action de l'acide sulfurique sur la colophane.

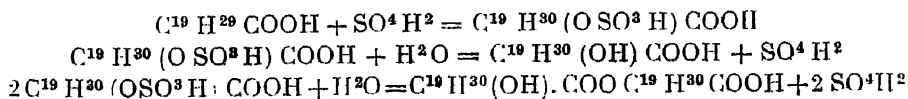
La colophane employée avait les caractéristiques ci-dessous :

	P. 100.
Insaponifiable	6.7
Chiffre d'acide	164.4
Indice de saponification	175.9
Chiffre d'iode	244.2 (après 1 heure).
—	257 (— 2 heures).

A 10 grammes de colophane en solution dans 50 centimètres cube de benzine et maintenus à — 5°, on ajoute très lentement 30 grammes d'acide sulfurique à 66° B. Au bout de six heures on recueille une masse visqueuse que l'on fait bouillir pendant dix heures avec de l'eau souvent changée pour enlever la totalité de l'acide. Le produit séché à 100° est une masse poreuse, donnant à l'analyse :

	P. 100
Insaponifiable	9,33
Acides résiniques	90,90
Chiffre de l'acide	104
Indice de saponification	153.9
Chiffre d'iode	113.7 (après 2 heures).
Indice d'acétyle	54.2

L'action de l'acide sulfurique suivie de celle de l'eau peuvent s'exprimer comme suit :

$$C^{19}H^{29}COOH + SO^4H^2 = C^{19}H^{30}(OSO^3H)COOH$$
$$C^{19}H^{30}(OSO^3H)COOH + H^2O = C^{19}H^{30}(OH)COOH + SO^4H^2$$
$$2C^{19}H^{30}(OSO^3H)COOH + H^2O = C^{19}H^{30}(OH).COO\,C^{19}H^{30}COOH + 2SO^4H^2$$

C'est-à-dire qu'il y a d'abord formation d'un éther sulfurique,

décomposé par l'eau, selon le premier mode en donnant un oxyacide et selon le second en fournissant un éther interne.

S'il n'y avait qu'un oxyacide on aurait :

Chiffre de l'acide	175,3
Indice d'acétyle	155

Et s'il n'y avait qu'un éther interne :

Chiffre de l'acide	90,2
Indice d'acétyle	84,5

Des chiffres de l'analyse on déduit qu'il y a : 34,3 p. 100 d'oxyacide et 64,1 p. 100 d'éther interne. D'autre part il y a 9,4 p. 100 d'insaponifiable ; le reste, 26,5 p. 100, doit être de la colophane non modifiée.

Le chiffre de l'acide *calculé* s'établit alors comme suit :

64,10	p. 100 d'éther interne (chiffre de l'acide	90,2).	57,8
26.50	— de colophane (—	176 .	46.6
9.4	— d'insaponifiable (—	0).	0
100,00			104,4

Ce qui correspond bien au chiffre de l'acide déterminé expérimentalement. Il y a également concordance pour le chiffre d'iode.

En traitant 20 grammes de colophane en solution dans 200 centimètres cubes d'alcool méthylique par 60 grammes d'acide sulfurique, vingt heures au bain-marie, distillation de l'alcool méthylique et lavage à l'eau et à fond du résidu, il reste une masse qu'on reprend par le benzène. La solution évaporée et séchée à 120° dans l'anhydride carbonique donne une masse molle représentant 85 p. 100 de la colophane traitée et renfermant 77,96 p. 100 d'acides éthérifiés, 6,59 d'insaponifiable et 15,05 p. 100 d'acides libres.

La colophane naturelle a un indice de méthoxyl égal à 0,23 p. 100 ; le produit ci-dessus un indice de 8,08 p. 100 ; différence = 7,85 p. 100. Pour l'éther méthylacidiabiétique, l'indice de méthoxyl calculé est 9,81 p. 100, soit, pour les 77,96 p. 100, 7,65 p. 100, ce qui est bien en rapport avec le chiffre trouvé.

Dans ce second mode d'éthérification on a donc uniquement un éther méthylique, pas d'éther interne, par d'oxyacide (1).

(1) AD. GRUN et R. WINKLER Action de l'acide sulfurique sur la colophane (*Chem. Unschau a.d. Geb. der Fett. Oele*, 26 juin 1919).

T. Paul a préparé un acide γ-pinique colloïdal, fondant à 75-76°, en précipitant une solution de colophane par des solutions alcooliques d'acétate de plomb, de l'acide chlorhydrique ou du chlorure de sodium. Cet état colloïdal est dû à un pouvoir de retenue de la résine sur d'autres substances. Une ébullition en solution alcoolique décompose lentement cet acide (1).

En traitant des colophanes française et américaine par l'acide acétique et l'alcool, E. Kneckt et H. Hibbert ont obtenu, par plusieurs cristallisations, des acides pimariques $C^{20}H^{30}O^{2}$, cristaux fondant à 161°.

Acide de la colophane	française...........	$\alpha_D = -80°$
— —	américaine	$\alpha_D = +79°$

Quand on chauffe ces deux acides dans le vide, ils prennent l'aspect de la colophane et perdent une molécule d'eau. Les auteurs en concluent que les colophanes seraient des anhydrides et que les acides se formeraient par hydratation pendant le traitement.

Ces acides absorbent lentement l'oxygène de l'air ; en présence d'eau ils s'hydratent lentement. Quand on les distille avec de l'aluminium, ils donnent un carbure $C^{19}H^{30}$.

L'acide nitreux les transforme en nitrosites cristallisés, d'une couleur bleu verdâtre, fondant à 99°.

La solution de brome dans le tétrachlorure de carbone convertit les acides pimariques en dérivés tribromés, fondant à 115-118° (2).

La colophane américaine a moins d'insaponifiable que la colophane autrichienne. Deux types de ces colophanes ont été transformés en savons alcalins, épuisés trois fois par l'éther. Les extraits éthérés, agités avec de l'acide chlorhydrique, puis avec de l'alcool à 20 p. 100, sont additionnés goutte à goutte de lessive de potasse $N/_{2}$, jusqu'à coloration rose. Après évaporation de l'éther, déshydratation du résidu par l'alcool et chauffage au bain-marie, on rapporte les caractéristiques obtenues directement à l'acide abiétique pur, en déduisant l'insaponifiable.

On a ainsi :

(1) *Chimie et industrie*, février 1920, p. 222, d'après *Kolloid Zeit.*, 1919.
(2) Quelques constituants des colophanes américaine et française (*Journ. de pharm. et de chim.*, II, 1919, p. 324, d'après *Journ. Soc. Dyers*, 1919).

	Indice d'acide	Indice de saponification.
	—	—
Colophane autrichienne..	154,7	162.1
Acide de colophane autrichienne...	173.6	181,9
Colophane américaine.....	164.5	169,3
Acide de colophane américaine....	174,6	179.7

La solution de savon alcalin restant après séparation de l'insaponifiable permet d'obtenir les acides résiniques, en chassant l'alcool et en traitant par l'acide chlorhydrique et l'éther.

Caractères des deux colophanes (1) :

	Autrichienne.	Américaine.
	—	—
Indice d'iode.......	124.8	122.3
Insaponifiable p. 100	10,9	5.8
Acides résiniques....	86.6	92,7

Ainsi que nous l'avons déjà dit, les travaux sur la colophane sont fort nombreux. Nous donnons ci-dessous la liste de quelques-uns qui pourraient être consultés utilement par les lecteurs s'intéressant particulièrement à l'étude de la colophane :

Sur la température de décomposition de la colophane d'Amérique, par M. Schwalbe ; *Contribution à l'étude des acides résiniques des conifères*, par M. A. Vesterberg ; *Essence de résine, essence de pin et essence de térébenthine*, par M. Valenta (2) ; *Constitution de l'acide abiétique*, par M. Endemann ; *Sur la colophane d'Amérique*, par M. G. Lévy (3) ; *Contribution à l'étude de l'huile de résine*, par M. Utz (4) ; *Etude chimique de la résine de sapin*, par MM. P. Classon et I. Köhler ; *Contribution à l'étude de la colophane d'Amérique*, par P. Lévy ; *Sur l'autoxydation de la colophane*, par M. W. Fahrion ; *Sur la présence de l'acide abiétique dans l'huile de résine*, par MM. A. Tschirch et Wolff ; *Sur l'huile de résine*, par M. Ch. Hay Spayd ; *Nouvelle méthode pour doser la résine de pin ou l'acide abiétique dans les résines, les laques, etc.*, par M. H. Rebs (5) ; *Contribution à l'étude de la colophane d'Amérique*, par M. P. Lévy (6);

(1) *Les matières grasses*, février 1920, d'après *Chemisch. Uni sch.*
(2) *Moniteur scientifique*, 1906, p. 520 à 527.
(3) — 1906, p. 357 à 369.
(4) — 1906, p. 761 à 763.
(5) — 1907, p. 466 à 486.
(6) — 1911, p. 518.

Recherche sur le constituant solide de la térébenthine du Pinus sylvestris, par M. S. Leskiewicz (1).

MM. Tschirch, Viederstadt, Hoch et Hortischorer, en utilisant la méthode Tschirch, ont obtenu, pour diverses résines de pins, les résultats suivants (2) :

Résine de Finlande (*Pinus sylvestris*) :

Partie soluble dans le carbonate de sodium :

Trois acides résiniques	60-62 p. 100

Partie insoluble dans le carbonate de sodium :

Huile essentielle	15 p. 100
Silvorésène	20-21 —
Traces de principe amer, acide succinique, impuretés	1-2 —

Résine de Transylvanie (*Pinus vulgaris*) :

Partie soluble dans le carbonate de sodium :

Quatre acides résiniques	52 p. 100

Partie insoluble dans le carbonate de sodium :

Huile essentielle	30 p. 100
Picorésène	15 —
Traces de matière amère, acide succinique, matière colorante, eau, impuretés	3 —

Résine d'Amérique (*Pinus palustris*) :

Partie soluble dans le carbonate de sodium :

4 acides résiniques	64-69 p. 100

Partie insoluble dans le carbonate de sodium :

Huile essentielle	20-22 p. 100
Résène	10 —
Principe amer, impuretés, eau	2-3 —

L'analyse de la colophane comporte les déterminations suivantes (3) :

(1) *Moniteur scientifique*, 1911, p. 519 à 526.
(2) — 1904, p. 424 et suivantes.
(3) VILLAVECCHIA, Analyse, t. II.

1° *Humidité.* — En chauffant 1 ou 2 grammes de colophane en poudre, mélangés à du sable calciné, à l'étuve à 100°, jusqu'à poids constant ; atteint rarement 1 p. 100.

2° *Cendres.* — Chauffer lentement, dans une capsule tarée, 1 à 2 grammes de colophane, jusqu'à carbonisation ; porter ensuite au moufle et peser les cendres. Généralement on ne trouve que des traces.

3° *Impuretés.* — Dissoudre 5 grammes de colophane dans 50 centimètres cubes d'alcool à 90°. Filtrer sur filtre taré. Laver l'insoluble avec de l'alcool à 90°, sécher et peser. On en trouve de 1 à 2 p. 100.

4° *Indice d'acidité.* — Comme pour les résines.

5° *Indice de saponification.* — Comme pour les résines.

Signalons encore une réaction s'appliquant à la colophane, aux résinates et aux matières résineuses contenant de la colophane.

Quand on chauffe légèrement, dans un tube à essai, une petite quantité de colophane avec 1 à 2 centimètres cubes de sulfate neutre de méthyle, on remarque la production d'une coloration rose, passant au violet, puis au violet foncé. La coloration devient légèrement brune à plus haute température.

Enfin. G. Seifert a donné les caractéristiques de la colophane américaine W.-G. (jaune d'or) et des acides résiniques retirés par la potasse alcoolique et l'acide sulfurique (1) :

	Colophane —	Acides résiniques. —
D_{15}	1,077	
Point de fusion	121°	126°
Insaponifiable	7,4	
Indice d'acide	164,9	162
— de saponification	166,9	167
— d'éther	5	5
— d'iode	119,9	120
— de Hehner	99,7	

Les acides résiniques représentent 98,9 p. 100.

Les colophanes et brais sont classés, d'après leur coloration, dans

(1) Sur la colophane (*Moniteur scientifique*, 1914, p. 114, d'après *Seifenseider Zeit.*, 1913).

l'ordre suivant (série américaine), chaque qualité étant indiquée par une ou des lettres.

Colophanes.

V. A. V.	Verre à vitre (français).
W. W.	Eau blanche.
W. G.	Verre à vitre.
N.	Extra-pâle.
M.	Pâle.
K.	Au-dessous du pâle.

Brais clairs et arcansons.

J.	Bon nº 1.
H.	Nº 1.
G.	Au-dessous du nº 1.

Brais demi-noirs et noirs.

F.	Bon nº 2.
F. F.	Nº 2.
D.	Bon filtré.
C.	Filtré.
B.	Commun filtré.
A.	Commun.

REMARQUES SUR LES RÉSINES TENDRES. — Nous commençons par donner un résumé des caractéristiques et des insolubles.

I. — Caractéristiques.

	Dammar Batavia.	Dammar Padang.	Dammar Bornéo.
Densité	1.031	1,036	1,048
Point de fusion	100°	95°	120°
Chiffre de l'acide	35,5	31,4	35,1
Indice de Köttstorfer	39,2	33.7	64.5

	Dammar Singapour.	Dammar Pontianak.	Dammar Sumatra.	Dammar Batjan.
Densité	1,057	1,025	1,004	1,032
Point de fusion	95°	110°	190°	105°
Chiffre de l'acide	30.1	19,9	59,6	18,5
Indice de Köttstorfer	39,3	30.9	64,5	19,6

	Sandaraque	Mastic	Colophane.
Densité	1.073	1,057	1.072
Point de fusion	145°	95°	120 à 135°
Chiffre de l'acide	139.7	63,1	168 à 171,5
Indice de Köttstorfer	154,3	70,1	168 à 173.9

II. — *Insolubles par ébullition.*

	Dammar Padang.	Dammar Bornéo	Dammar Singapour.	Dammar Pontianak.
	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100
Alcool éthylique	20.30	23.60	19,10	22,40
— méthylique	53.00	31,90	24,60	29,40
— amylique	7.60	12,20	5,80	3.70
Éther ordinaire	4,50	9.60	1,00	4.10
Chloroforme	soluble	7,40	soluble	soluble
Benzène	soluble	7.50	soluble	soluble
Acétone	14.70	20.40	14,00	16,40
Essence de térébenthine.	soluble	4.60	soluble	soluble
Aldéhyde benzoïque	soluble	8,00	soluble	soluble
Aniline	soluble	16,00	soluble	soluble
Acétate d'amyle.	6.20	10,10	4.10	4,60
Tétrachlorure de carbone.	soluble	8.40	2.50	soluble

	Dammar Sumatra.	Dammar Batjan.	Dammar Batavia.
	P. 100	P. 100	P. 100
Alcool éthylique	45.50	32,80	28,50
Alcool méthylique	52,20	40.00	34,30
Alcool amylique	34,20	10.90	12,40
Éther ordinaire	37,90	3,20	3.50
Chloroforme	13.10	3,60	soluble
Benzène	18,30	3,10	soluble
Acétone	45,30	21,30	16.50
Essence de térébentine	12,60	2,70	soluble
Aldéhyde benzoïque	24,70	soluble	soluble
Aniline	32,80	soluble	soluble
Acétate d'amyle	30,00	7,30	2,70
Tétrachlorure de carbone	31,60	11.40	soluble

	Sandaraque.	Mastic.
	P. 100	P. 100
Alcool éthylique	soluble	16,80
— méthylique	35,80	12,50
— amylique	soluble	soluble
Éther ordinaire	soluble	soluble
Chloroforme	56,00	soluble
Benzène	67,40	soluble

Acétone	17,80	10,20
Essence de térébenthine	73,60	soluble
Aldéhyde benzoïque	18,20	soluble
Aniline	soluble	6,10
Acétate d'amyle	soluble	soluble
Tétrachlorure de carbone	79,00	soluble

Nous donnons ci-dessous quelques renseignements fournis par divers auteurs sur les résines tendres :

Densité.

Sandaraque	1,050 à 1,092	[1,073]
Mastic	1,040 à 1,070	[1,057]
Dammar	1,040 à 1,123	[1,004 à 1,057]

Chiffre de l'acide.

Sandaraque	140,1	[139,7]
Mastic	64,1	[63,1]
Dammar	31,8 à 72	[18,5 à 59,6]

Indice de Köttstorfer.

Sandaraque	172,2	[154,3]
Mastic	93	[70,1]
Dammar	33 à 72	[19,6 à 64,5]

Point de fusion.

Sandaraque	145 à 200°	[145°]
Mastic	103 à 108°	[95°]
Dammar	75 à 150°	[95 à 190°]

Nous avons rappelé, entre crochets, les résultats que nous avons obtenus nous-même.

Quand on épuise au Soxhlet les différentes résines tendres par les solvants indiqués, dans bien des cas la solubilité est plus faible que par ébullition.

Les chiffres fournis sont variables parce que, même en choisissant les résines avec soin, il reste, joints à l'insoluble réel, tous les petits débris enfermés à l'intérieur des morceaux ; de plus, il y a les difficultés de lavage et celles de chasser complètement certains dissolvants.

L'action de l'alcool amylique sur les diverses variétés de dammar est à signaler. Cet alcool laisse souvent un insoluble notable

alors que son action est très énergique sur beaucoup de copals demi-durs.

Parmi les diverses espèces de dammar, celui de Sumatra se distingue de toutes les autres. Il apparaît comme une résine beaucoup plus dure. Toutes les autres variétés de dammar sont des résines tendres, très voisines les unes des autres.

IV. — Succin. Kauri. Manilie. Pontianak. Gomme-Laque.

Nous avons donné plus haut les raisons qui nous ont conduit à réunir ces résines dans une classe spéciale.

Succin. — Le succin, connu également sous les désignations d'*ambre* et de *karabé*, est une résine fossile que l'on rencontre dans le monde entier, mais les exploitations industrielles sont en Birmanie et surtout sur les bords de la Baltique, où on le récolte par dragages du sol, tout près de la mer. Les impuretés sont séparées par traitement mécanique, elles sont formées de débris végétaux, de terre, etc. L'opération se fait dans des tonneaux tournant autour de leur axe. Certains morceaux d'ambre pèsent jusqu'à 8 kilogrammes. Soudés ensemble, les petits morceaux donnent l'*ambéroïde.*

La distillation du succin naturel donne de l'acide succinique et le résidu constitue l'*ambre fondu*, utilisable dans la fabrication des vernis.

L'usine de Hœmsberg a produit, en 1909 :

	kilos.
Ambre	50.000
Ambéroïde	23.680
Ambre fondu	147.000
Huile	135.000
Acide succinique	500

L'État a racheté cette industrie de l'ambre, en 1899, pour 10 millions de marks.

M. de Launay a indiqué les modes d'exploitation : à ciel ouvert, dans les mines, par plongées ou à l'aide de dragues. Voici la proportion des ouvriers pour une exploitation (1) :

(1) L'industrie de l'ambre (*La Nature*, II, 1910, p. 36).

Aux dragues...	650
Aux mines...	500
Aux plongées...	100

Cet ambre a été employé par diverses industries, dans les proportions ci-dessous pour les principales :

Pour les fumeurs...	2.700.000	francs.
— perles...	192.000	—
— vernis...	238.000	—

Malgré sa grande dureté, l'ambre est peu employé dans l'industrie des vernis, sauf en Allemagne, parce qu'il donne des vernis très durs, mais très cassants, toujours très colorés, en raison de sa haute température de fusion. C'est pourquoi nous avons été surpris de lire l'affirmation suivante : « Le succin sert à faire les vernis les plus durables, en particulier les vernis gras, dont il est la base fondamentale (1). »

On prétend que le succin est une résine fossile provenant d'un arbre préhistorique. Il aurait donc séjourné des milliers d'années dans la terre.

Caractéristiques d'un mélange composé de petits morceaux ambrés et durs et de quelques morceaux blancs, moins durs (2) :

D_{22} ...	1,052
Point de fusion...	> 300° (se ramollit à 175°)
Chiffre de l'acide...	97
Indice de Köttstorfer...	115

Caractéristiques d'après divers auteurs :

	Densité	Point de fusion	Chiffre de l'acide.	Indice de Kottstorfer.
	—	—	—	—
Livache...	1,080			
Dictionnaire de Wurtz.	1,060 à 1,110			
Williams...			15,4	144,6
Goullon...	1,081	287°		

(1) *Encyclopédie Roret.* Fabrication des vernis, p. 90.
(2) Ch. Coffignier, Sur la solubilité du succin (*Bull. Soc. chim.*, I, 1909, p. 1 101).

Action des dissolvants :

	Insoluble par ébullition.	Solution.	Insoluble.
	P. 100		
Alcool éthylique......	85,70	Jaune clair.	
Éther ordinaire.....	81.20	— —	
Alcool méthylique...	88.70	— —	
Benzène.............	78,80	— —	Rougeâtre.
Acétone.............	76,80	Incolore.	
Alcool amylique......	75.80	Jaune.	Brun clair.
Chloroforme.........	82,70	—	
Aniline.............	69.30	Brun rouge.	Noir.
Aldéhyde benzoique..	67.90	Jaune rougeâtre.	—
Tétrachlorure de carbone..............	88.50	Jaune.	Brun clair.
Essence de térébenthine..............	83,10	Jaune rougeâtre.	Noir.
Acétate d'amyle.....	70.00	— —	Brun rougeâtre.

Insolubles d'après divers auteurs :

Violette : 88 p. 100 dans l'alcool éthylique.
Leyr : 88 à 90 p. 100 dans l'éther ordinaire.
Goullon : Presque complètement soluble dans l'essence de térébenthine.

Le succin contient de l'acide succinique et on y a signalé trois résines différentes, une d'entre elles complètement insoluble dans les dissolvants.

Tschirch et Jong ont isolé, en 1894, un acide préparé par la méthode de Tschirch, l'acide *succinoabiétique*.

En faisant subir à la solution éthérée de cet acide le traitement général précédemment indiqué, ils ont obtenu :

1° Par l'action du carbonate d'ammonium :

L'acide *succoxyabiétique*, fondant à 120°, de formule $C^{20}H^{30}O^{4}$; ayant un chiffre d'acide de 147,2 à 151,8, un indice de Köttstorfer de 174,1 et un indice d'iode de 18,6.

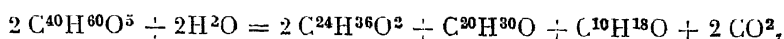
2° Par l'action du carbonate de sodium :

L'acide *succinoabiétolique*, fondant à 110-112°, de formule $C^{40}H^{60}O^{5}$; ayant un chiffre d'acide de 88,6, un indice de Köttstorfer de 141,9 à 144,3 et un indice d'iode de 48,7 à 50,4.

3° Par traitement à la potasse :

L'acide *succinoabiétolique*, existant à l'état d'éther du bornéol

L'hydrolyse de cet acide par la potasse alcoolique $N/_2$ donne :

$$2\,C^{40}H^{60}O^5 + 2H^2O = 2\,C^{24}H^{36}O^2 + C^{20}H^{30}O + C^{10}H^{18}O + 2\,CO^2,$$

soit de l'acide succinosilvique, du succinoabiétol, du bornéol et de l'acide carbonique.

La solution alcoolique d'ambre (soit environ 30 p. 100), soumise au même traitement, a permis d'extraire les deux acides ci-dessus décrits. L'acide appelé précédemment succinoabiétique est un mélange de ces deux acides.

La partie insoluble dans l'alcool, la *succine*, contient un constituant non saponifiable, la *succinorésine*, qui est une poudre jaune. L'hydrolyse du constituant saponifiable par la potasse alcoolique $N/_2$ donne de l'acide succinique et du *succénorésinol* (1).

L'ambre de l'Italie et l'ambre de la Baltique contiennent de très petites quantités de soufre et un peu de bornéol (2).

Kauri. — Elle provient de la Nouvelle-Zélande et avait pris une importance considérable il y a quelques années. C'était la gomme préférée de tous les fabricants de vernis. Sa consommation a bien diminué, surtout depuis que le Congo a pris l'importance que nous avons signalée.

Ce qui explique le grand emploi qu'on en a fait, ce sont des qualités toutes particulières : facile à fondre, elle conduit à de très beaux vernis et, en raison de la variété des types, elle permet de fabriquer des vernis à tous les prix.

En 1898, un journal anglais attirait l'attention sur cette gomme, qui n'était pas utilisée dans l'industrie des vernis avant 1840.

« La commission de la gomme kauri, nommée par le gouvernement de la Nouvelle-Zélande, a reconnu que cette industrie, qui produit plus de *200 millions*, n'ajoute rien au revenu de la colonie, tandis qu'elle entraîne de grandes dépenses pour l'entretien des routes, et cause une profonde destruction du sol.

« Le travail est presque entièrement fait par des Autrichiens qui envoient hors du pays l'argent qu'ils gagnent, et qui, robustes, laborieux et connaissant la culture de la vigne et de l'olivier,

(1) Nouvelles recherches sur l'ambre. (*Bull. Soc. chim.*, II, 1917, p. 482, d'après *Arch. d. pharm.*, t. CCLIII, 1915).
(2) Des ambres lacustres, par M. Reutlr (*C. R.*, 20 mars 1916).

feraient d'excellents colons si on les décidait à s'installer sur un sol convenable, choisi spécialement pour eux.

« La commission recommande que personne n'obtienne de licence pour l'extraction de la gomme qu'après une résidence de douze mois dans la colonie et que l'on impose un droit d'exportation de 75 à 125 francs par tonne de gomme ».

A un certain moment, nous pensons qu'on a dû expédier plus de 10 000 tonnes par an de kauri.

La bonne kauri est une résine fossile et on prétend même que l'arbre qui l'a produite n'existe plus maintenant : ce serait le *Dammara australis*, ce qui explique pourquoi certains auteurs ont classé la kauri parmi les dammars, en faisant ainsi une résine tendre. M. Livache l'a même placée au-dessous des copals Manille les plus tendres, en la reconnaissant seulement un peu plus dure que la colophane.

Nous n'avons jamais été de cet avis et nous reproduisons ci-dessous ce que nous avons écrit à ce sujet (1) :

« Ceci est vrai pour le dammar proprement dit (dammar de Batavia), mais ne doit pas être appliqué, comme le font M. Livache et d'autres auteurs, à la gomme kauri.

« Le dammar et la kauri se comportent d'une façon essentiellement différente avec les dissolvants, et les qualités les plus communes de kauri constituent des gommes incomparablement plus dures que le dammar.

« Alors qu'on n'emploie pas le dammar dans l'industrie des vernis gras, la kauri y est, au contraire, largement employée, et les belles qualités de kauri, dont les prix sont *le triple* de celui du dammar, permettent d'obtenir des vernis gras parfaits et *très solides*.

« C'est pour toutes ces raisons que nous n'avons pas suivi les différents auteurs dans la classification habituelle et que nous avons mis la kauri nettement à part ».

La résine fossile se trouve dans le sol à une grande profondeur.

C'est dans la province d'Auckland que l'exploitation se pratique, sur une étendue d'environ 850 000 hectares.

L'âge paraît être la cause principale des différentes qualités. On

(1) Manuel du fabricant de vernis, p. 22.

rencontre une série de couches superposées et la meilleure qualité s'extrait des deux plus hautes couches des terrains secs. L'extraction se pratique en opérant par galeries et en se servant de haches. de scies et d'un outil spécial, ayant la forme d'une spirale, et long de 1 à 3 mètres.

Le triage de la gomme se pratique au port d'embarquement (1).

Certains morceaux de kauri sont volumineux ; nous en avons vu dont le poids atteignait certainement 20 kilogrammes et on en a signalé pesant de 50 à 100 kilogrammes.

Il y a toute une échelle de coloration allant d'une teinte très pâle (dial) au brun foncé. Les débris des différentes qualités sont appelés *chips*. Les morceaux sont vendus bruts ou plus ou moins grattés.

Le tableau suivant donne, en tonnes, le montant des exportations de la Nouvelle-Zélande en gomme kauri, pour les dernières années ayant précédé la guerre :

	1910	1911	1912	1913
	—	—	—	—
Allemagne	813	1.142	1.053	833
Angleterre et colonies	3.385	2.462	2.547	3.532
États-Unis	4.149	3.514	3.894	3.955
Divers	246	469	414	420
Total	8.693	7.587	7.908	8.720

Pour l'année 1913, la valeur totale des exportations a atteint 12 500 000 francs. Le tonnage indiqué est un peu inférieur à celui que nous indiquons plus haut et qui avait été fourni pour l'année 1900.

On offre encore la kauri sous les noms de *kouri* et *Sydney*.

Le commerce offre quatre types bien définis de kauri ; nous les avons étudiés et les décrivons ci-dessous (2).

Kauri blonde. — Morceaux volumineux, blanc jaunâtre ou jaune clair, à cassure légèrement brillante, se pulvérisant facilement en donnant une poudre blanche. L'odeur est aromatique.

Caractéristiques :

D_{17}	1.036
Point de fusion	165° (se ramollit à 75°)
Chiffre de l'acide	70,9
Indice de Köttstorfer	73

(1) *Der Seifenfabrikant*, 1905, p. 897.
(2) Ch. Coffignier, Sur la solubilité du copal kauri (*Bull Soc. chim.*, I, 1909, p. 289).

Action des dissolvants :

	Insoluble par ébullition. — P. 100	Solution. —	Insoluble.	
Alcool éthylique.....	6.60	Jaune d'or.	Friable.	Blanc.
Éther ordinaire.....	61 80	— paille.	—	Jaune clair.
Alcool méthylique ..	46,90	— clair.		
Benzène	66.70	Jaune.		
Acétone............	8.90			Blanc.
Alcool amylique	Soluble.	— d'or.		
Chloroforme	54.40			
Aniline	Soluble.	Rouge brun.		
Aldéhyde benzoïque.	—	—		
Tétrachlorure de carbone	81,10		—	Brun noir.
Essence de térébenthine	77.50	Jaune paille.	Compact.	Brun rouge.
Acétate d'amyle....	Soluble.	— clair.		

KAURI BRUNE. — Morceaux mats et morceaux ambrés, jaune brun ou brun foncé. Odeur aromatique légère, se développant à la pulvérisation et rappelant nettement l'odeur du camphre. Quelques morceaux ambrés sont difficiles à pulvériser, leur cassure est conchoïdale ; mais d'autres se réduisent facilement en poudre et se cassent facilement (gomme morte). Il y a beaucoup d'impuretés ; la poudre est jaune brun clair.

Caractéristiques :

D_0	1,053
Point de fusion................	185° (se ramollit à 90°)
Chiffre de l'acide...............	78,8
Indice de Köttstorfer...........	89,7

Action des dissolvants :

	Insoluble par ébullition. — P. 100	Solution.	Insoluble
Alcool éthylique	35.80	Rougeâtre.	Friable. Brun clair.
Éther ordinaire.......	60,70	Jaune clair.	Friable. Brun.
Alcool méthylique....	61,90	Jaune rougeâtre.	Compact. Brun foncé.
Benzène	70,60	Jaune.	Compact. Brun noir.

	Insoluble par ébullition. — P. 100	Solution. —	Insoluble. —
Acétone	38,70	Jaune rougeâtre.	Friable. Brun rouge.
Alcool amylique	Soluble.	Rouge.	
Chloroforme	58,70	Jaune.	Friable. Brun foncé.
Aniline	Soluble.	Jaune rouge foncé.	
Aldéhyde benzoïque	—	Rouge.	
Tétrachlorure de carbone	77.30	Jaune clair.	Compact. Brun foncé.
Essence de térébenthine	73.60	Jaune.	Dur. Noir.
Acétate d'amyle	2,00	Jaune foncé.	— Jaune.

KAURI BUSCH. — La kauri busch est encore une résine fossile, mais peu ancienne. On la récolte au pied des arbres.

Morceaux inégaux, ambrés, à cassure brillante, avec quelques impuretés. La pulvérisation en est assez facile et la poudre est jaunâtre. On rencontre des morceaux tendres et caverneux. Odeur aromatique se développant à la pulvérisation.

Caractéristiques :

D_{17}	1.030
Point de fusion	150° (se ramollit à 60°)
Chiffre de l'acide	83,1
Indice de Köttstorfer	78,5

Action des dissolvants :

	Insoluble par ébullition. — P. 100	Solution. —	Insoluble. —	
Alcool éthylique	12.30	Jaune.	Friable.	Blanc.
Éther ordinaire	55.10		—	—
Alcool méthylique	47,30		—	—
Benzène	61,70	Jaune paille.	—	Jaune.
Acétone	20.70	— clair.	—	—
Alcool amylique	Soluble.	— d'or.		
Chloroforme	50,70	— paille.		
Aniline	Soluble.	Rouge brun.		
Aldéhyde benzoïque	—	Rougeâtre.		
Tétrachlorure de carbone	71,90		Brun foncé.	
Essence de térébenthine	72,90	Jaune clair.	— rouge.	
Acétate d'amyle	Soluble.	—		

KAURI BUSCH RÉCOLTE. — Cette kauri busch est récoltée sur les arbres que l'on rencontre maintenant.

Morceaux assez propres, de toutes tailles, d'un blanc jaunâtre, à cassure vitreuse, se pulvérisant facilement. Leur odeur faiblement aromatique ne se développe pas à la pulvérisation. La poudre est d'un blanc légèrement jaunâtre.

Caractéristiques :

D	1.038
Point de fusion.................	125° (se ramollit à 50°)
Chiffre de l'acide...............	81.8
Indice de Köttstorfer...........	87

Action des dissolvants :

	Insoluble par ébullition. P. 100	Solution	Insoluble.
Alcool éthylique....	4.20	Jaune clair.	Brun foncé.
Éther ordinaire.....	51.10	Opaline.	Friable. Jaune.
Alcool méthylique...	34.20	—	— —
Benzène...........	57.60	Jaune paille.	— Rougeâtre.
Acétone...........	11.30	— —	Jaune sale.
Alcool amylique....	Soluble.	Jaune d'or.	
Chloroforme........	43.40	— paille.	Rouge brun.
Aniline............	Soluble.	Rouge brun.	
Aldéhyde benzoïque.		— foncé.	
Tétrachlorure de carbone............	63,00	Jaune paille.	Brun foncé.
Essence de térébenthine............	63,00	Jaune.	Brun noir.
Acétate d'amyle....	Soluble.	Jaune clair.	

D'après Tschirch et Niederstadt, la kauri (sans désignation d'espèce) renfermerait (1) :

	P. 100
Acide kaurinique.	1,5
Acides α et β kauroliques....................	48 à 50
— kaurinolique et kauronolique	20 à 22
Résine	12.20
Huile éthérée	12.50
Substance amère..........................	0,5 à 1,00

(1) *Arch. de pharm.*, 1901, 329, CCXXXIX, p. 151.

Par traitement au carbonate d'ammonium, on extrait :

L'acide *kaurinique* $C^{10}H^{16}O^2$, monobasique, cristallisé.

Par traitement au carbonate de sodium, on obtient : les acides α et β *kauroliques* $C^{12}H^{20}O^2$, amorphes, ne différant que par leur action sur la solution alcoolique d'acétate de plomb.

L'action de la potasse donne deux acides :

1° L'acide *kaurinolique* $C^{16}H^{34}O^2$, sel de plomb insoluble dans l'alcool ;

2° L'acide *kauronolique* $C^{12}H^{24}O^2$, sel de plomb soluble dans l'alcool.

Dans la kauri busch, les auteurs ont reconnu la présence d'un *kaurorésène* dont ils n'ont pas fait l'étude.

Manille. — La manille est une résine d'Asie dont on fait une consommation considérable. Elle est d'ailleurs fort connue sous ce nom et depuis fort longtemps. Les techniciens n'ont aucune espèce d'hésitation pour la reconnaître. Pourtant, un auteur récent (1) en a donné la description suivante qui est susceptible d'amener la confusion dans l'esprit de ceux qui ne connaissent pas particulièrement les résines : « Le copal le plus estimé pour les vernis gras est la sorte dite *manille*, qui ne provient pas seulement des Philippines, mais nous arrive aussi, de qualités égales, peut-être supérieures, de Calcutta et de Zanzibar, etc. ; la désignation « manille » est une appellation devenue générique, ayant remplacé le terme commercial ancien *gomme copale dure de l'Inde* ».

La manille paraît, au point de vue de la dureté, prendre place entre les résines demi-dures et les résines tendres. Dans la fabrication des vernis gras, elle est surtout utilisée pour préparer les vernis pour *intérieur*, car elle ne donne pas un vernis aussi solide que le congo, par exemple, mais elle est plus dure que la sandaraque, pour prendre un exemple dans l'autre classe.

Les variétés de manille sont d'ailleurs nombreuses : certaines sont relativement dures; d'autres, au contraire, assez tendres. La manille dure a un aspect analogue à celui de la kauri ; c'est une résine fossile. La manille très tendre est une résine de récolte provenant d'arbres appartenant au groupe *Hymenea*. La manille nous arrive surtout de Bornéo, Manille, Macassar et Singapour.

(1) GOUILLON, Traité de la fabrication des vernis, p. 5.

Les morceaux sont souvent très volumineux : quelques-uns opaques et laiteux, d'autres vitreux. La coloration varie du blanc au brun foncé.

Le commerce offre trois variétés :

Manille dure ;

Manille demi-dure ;

Manille friable.

Nous donnons ci-dessous les résultats de notre examen des deux types extrêmes (1).

MANILLE DURE. — Cette variété, comme la variété demi-dure, est extraite de carrières. Morceaux volumineux, blanc mat, jaune, rouge et brun. La cassure en est facile et très brillante quand la qualité est bonne. Les morceaux moins bons sont laiteux au centre. Odeur aromatique particulière.

Les manilles les plus dures proviennent de Bornéo. Celles de Macassar sont considérées comme inférieures à celles de Bornéo.

Caractéristiques :

D_{17}	1,065
Point de fusion	190° (se ramollit à 80°)
Chiffre de l'acide	72,80
Indice de Köttstorfer	87,00

D'après divers auteurs :

	Point de fusion.	Chiffre de l'acide.	Indice de Köttstorfer
Max Bottler	145°		
Moniteur scientifique		141,4	176,7
Gouillon	140°		

On nous a offert une manille dite *dure* sur laquelle nous avions les plus grands doutes : elle fondait à 135°, avait un chiffre d'acide de 161,3 et un indice de Köttstorfer de 168,3. Ces chiffres démontrent que sous la même désignation sont offerts des produits bien différents.

(1) CH. COFFIGNIER, Étude des copals Manille et Pontianak (*Bull. Soc. chim.*, I, 1908, p. 453).

Action des dissolvants :

	Insoluble par ébullition. — P. 100	Solution —	Insoluble. —	
Alcool éthylique......	55,90	Opaline.	Friable.	Blanc.
Éther ordinaire.......	58.50	—	—	—
Alcool méthylique ...	64,60		—	—
Benzène	63,90		—	Jaunâtre.
Acétone	52,00		—	—
Alcool amylique......	Soluble.	Jaune.		
Chloroforme.........	36,70	Opaline.	—	Blanc.
Aniline..............	Soluble.	Rouge.		
Aldéhyde benzoique..	1,10	Jaune d'or.	Dur.	Noir.
Tétrachlorure de carbone.........	69.00		Friable. Marron foncé.	
Essence de térébenthine	73.20	Jaune.	Dur.	Noir.
Acétate d'amyle.....	Soluble.			

Manille friable. — Les morceaux ont une odeur aromatique ; ils sont mamelonnés et leur couleur varie du blanc au brun clair, en passant par le rouge. La cassure est assez brillante ; très souvent la surface cassée est humide.

Caractéristiques :

D_{17}	1,060
Point de fusion	120° (se ramollit à 45°)
Chiffre de l'acide	145.2
Indice de Köttstorfer	185.1

Action des dissolvants :

	Insoluble par ébullition. — P. 100	Solution. —	Insoluble. —
Alcool éthylique.......	Soluble.	Jaune clair.	
Éther ordinaire....... .	28,70		Jaune.
Alcool méthylique	7.30	Jaune pâle.	Dur. Jaune.
Benzène...............	57.90	—	Friable. Jaune.
Acétone...............	Soluble.	—	
Alcool amylique.... .	—	Jaune d'or.	
Chloroforme........ ...	52.40		Friable. Jaune.
Aniline................	Soluble.	Rouge brun.	
Aldéhyde benzoique....	1.70	—	Brun foncé.

	Insoluble par ebullition.	Solution.	Insoluble
	P. 100		
Tétrachlorure de carbone	62.00		Dur. Noir.
Essence de térébenthine.	64.10		Dur. Brun noir.
Acétate d'amyle	Soluble.		

Tschirch et Koch ont étudié la manille et ont donné la composition d'une résine molle (nous ignorons à quelle variété ils peuvent faire allusion) et d'une résine dure (1).

Résine molle.

	P. 100
Acides α et β mancopaloliques	75
— mancopalinique et mancopalénique	4
Résène	12
Eau	2
Huile éthérée	6
Acide succinique et impuretés	1

Résine dure.

Acides α et β mancopaloliques	80
Résène	12
Eau	2
Huile éthérée	5
Acide succinique et impuretés	1

Les acides α et β mancopaloliques sont obtenus par l'action du carbonate de soude. Ces deux acides ont pour formule $C^{12}H^{18}O^2$. L'acide α fond à 88-92°, son sel de plomb est soluble dans l'alcool ; l'acide β fond à 86-90° et son sel de plomb est insoluble dans l'alcool.

Les deux autres acides de la résine molle proviennent du traitement au carbonate d'ammoniaque :

1° L'acide *mancopalinique* $C^8H^{12}O^2$, cristallisé.

2° L'acide *mancopalénique* $C^8H^{14}O^2$, amorphe.

Les deux résines donnent le même résène $C^{20}H^{32}O$.

Pontianak. — Cette variété, qui est récente sur le marché, a été proposée comme une résine devant donner d'excellents résultats. L'emploi industriel que nous en avons fait ne nous permet pas de conclure dans ce sens.

(1) *Arch. de pharm.*, 1902, CCXL, p. 202.

Le pontianak provient de l'île de Bornéo portant le même nom. Morceaux volumineux, généralement transparents, parfois laiteux, à cassure légèrement brillante, quelquefois humide. L'odeur est aromatique, comparable à celle de l'élémi et se développant pendant la pulvérisation. La couleur va du jaune clair au rouge brun. Comme on peut s'en rendre compte, l'aspect général du pontianak est celui de la manille demi-dure.

Les chiffres ci-dessous se rapportent à des morceaux choisis (1).

Caractéristiques :

D_{16}	1,037
Point de fusion	135° (se ramollit à 55°)
Chiffre de l'acide	134.3
Indice de Köttstorfer	186,5

Action des dissolvants :

	Insoluble par ébullition. — P 100	Solution. —	Insoluble. —
Alcool éthylique	Soluble.	Jaune clair.	
Éther ordinaire	46.00	—	Friable. Rouge brun.
Alcool méthylique	13,50		Compact. Jaune brun.
Benzène	63,00		Friable. Jaune rougeâtre
Acétone	Soluble.		
Alcool amylique	Soluble.	Jaune rougeâtre.	
Chloroforme	50.30	— paille.	Friable. Jaune brun.
Aniline	Soluble.	Rouge brun.	
Aldéhyde benzoïque	—	Brun noir.	
Tétrachlorure de carbone	61.90	Opaline.	Dur. Noir.
Essence de térébenthine	66,40	Jaune d'or.	— —
Acétate d'amyle	Soluble.	—	

Gomme-laque. — C'est une résine tout à fait spéciale, contenant en particulier de la cire et une matière colorante. La femelle d'un insecte, le *Coccus lacca*, en est le producteur. Les

(1) Ch. Coffignier, *loc. cit.*

insectes se réunissent en grand nombre sur les branches de certains arbres et la cire qu'ils produisent finit par les souder entre eux.

L'histoire naturelle de la cochenille à laque, son élevage et sa récolte, ainsi que l'étude de la gomme-laque, ont fait l'objet d'un long mémoire (1).

D'après l'auteur, la production de l'Inde a été la suivante :

1905-1906.....	13.000.000 de kilos pour	51.000.000 de francs.	
1906-1907.....	12.000.000 —	49.000.000 —	

Dans l'Indo-Chine française, à la même époque, on avait récolté 200 tonnes d'une gomme-laque provenant de différents arbres.

En 1904, M. Hautefeuille ayant été chargé d'une mission dans l'Inde créa, en 1905, une usine à La Phao. Les renseignements envoyés par cet industriel ont permis à M. H. Jumelle de donner une description exacte de l'industrie de la gomme-laque (2).

Chaque arbre fournit environ 2 kilogrammes de *stick-lac*. On commence par enlever le bois au couteau et on termine quelquefois par un concassage à l'aide d'un rouleau en pierre. On laisse une nuit dans l'eau la gomme-laque ainsi obtenue, puis on ajoute 0kg,800 de carbonate de soude par 100 kilogrammes et on fait deux ou trois lavages avec cette solution. On termine par un lavage à l'eau et un tamisage sur toile. Le produit séché est le *seed-lac* qui donne :

Le *shell-lac* (gros et moyens grains),

Le *button-lac* (poudre).

On cuit ces deux produits additionnés de 3 p. 100 d'orpiment et de 4 à 5 p. 100 de résine de pin. Le mélange ainsi préparé est placé dans des tubes en toile. A une des extrémités du tube se trouve un tourniquet. En manœuvrant ce tourniquet, un ouvrier tord le boudin. L'opération est facilitée par chauffage.

Le button-lac est enveloppé dans une toile, le shell-lac dans deux.

Le button-lac s'obtient en fondant la matière et en la déposant sur le dos de la gaine foliaire d'une espèce de *Musa*. On forme ainsi de petits macarons se détachant facilement par refroidissement.

(1) De Cordenoy, *Les matières grasses*, 1912, p. 2566, 2644, 2681, 2720, 2753.
(2) La gomme-laque dans l'Inde et l'Indo-Chine (*Les matières grasses*, février 1917).

Par la chaleur, le shell-lac sort en enduit que l'on recueille goutte à goutte sur une pierre. On malaxe bien la masse encore molle et on l'étale sur une bouteille en faïence, chauffée vers 60°. Après refroidissement on détache des feuilles transparentes.

M. Hautefeuille opère ainsi au Tonkin. La gomme-laque du Tonkin est plus foncée que celle de l'Inde. En 1914, notre colonie en a exporté 206 tonnes.

L'Inde a exporté, en 1913-1914, 17 000 tonnes de gomme-laque dont :

60	tonnes	de stick-lac.
1.000	—	de button-lac.
14.000	—	de shell-lac.

Les fabriques qui traitent la laque se trouvent surtout dans le Bengale et dans la province d'Agra. Une statistique de 1904 signalait que, dans ces deux régions, on comptait 62 fabriques occupant 5 800 personnes.

Les variétés commerciales sont les suivantes :

Stick-lack, ou *laque en bâtons*. Masse rougeâtre, à cassure brillante, contenant des morceaux de bois et divers débris. C'est le produit brut récolté sur l'arbre.

Laque en grains. — Plus propre que la précédente variété, elle est constituée par les morceaux tombés des branches et ramassés sur le sol. On la nomme également *laque en sorte*.

Laque en écailles. — C'est la laque travaillée comme il a été indiqué plus haut.

Une ébullition à l'eau alcaline, suivie d'un traitement au carbonate de soude à 2,5 p. 100 (10 kilogrammes de laque et 100 litres de solution), permet de séparer la cire qui surnage.

La résine est précipitée de la solution par un acide étendu.

La décoloration a été pratiquée industriellement pour la première fois en 1825 par Sœhnée frères qui gardèrent longtemps leur procédé secret : saponification, blanchiment au chlore, précipitation à l'acide, lavage et filtrage.

Le traitement aux réactifs chimiques altère toujours plus ou moins la résine. C'est pourquoi Elsner a proposé de pratiquer la décoloration en filtrant la solution alcoolique de gomme-laque sur du noir animal et en évaporant la solution filtrée. Ce procédé est

évidemment fort coûteux, mais il donne une résine bien blanche et inaltérée.

Nous avons examiné comment la gomme-laque se comporte vis-à-vis des dissolvants ; mais au lieu d'opérer sur 3 grammes de matière, comme dans nos précédentes études, nous avons dû, en raison de la faible densité de la gomme-laque blanchie, n'opérer que sur 1 gramme, tout en conservant le même volume de dissolvant (1).

STICK-LACK. — Masses allongées, rouge brun foncé et brun clair. La cassure en est facile, brillante, et on remarque des points blancs à l'intérieur. On trouve du bois et des débris végétaux. L'échantillon sur lequel nous avons opéré était remarquablement propre, bien supérieur à ce que livre habituellement le commerce. C'est ce qui explique les chiffres faibles d'insolubles.

Caractéristiques :

D_{16}	1,009
Point de fusion	120° (se ramollit à 65°)
Chiffre de l'acide	34.7
Indice de Köttstorfer	173.9

L'indice de Köttstorfer est difficile à déterminer, la solution étant d'un violet foncé après ébullition avec la soude. La coloration s'atténue sous l'influence de l'acide chlorhydrique dilué, mais le terme de saturation n'est pas nettement marqué.

Action des dissolvants :

	Insoluble par ébullition.	Solution.	Insoluble.
	P 100		
Alcool éthylique	11,90	Rouge brun.	Noirâtre.
Éther ordinaire	82.70	Jaune.	—
Alcool méthylique	7.70	Rouge brun.	—
Benzène	82,80	Jaune clair.	—
Acétone	14,30	— orangé.	Brun noir.
Alcool amylique	3.80	Rouge brun.	Brun.
Chloroforme	76.30	Jaune.	Brun noir.
Aniline	2.20	Brun foncé.	Noirâtre.
Aldéhyde benzoïque	4.50		—
Tétrachlorure de carbone	88.00		—
Essence de térébenthine	88,80	Jaune.	—
Acétate d'amyle	17,00	Rouge brun.	—

(1) CH. COFFIGNIER, Sur la solubilité de la gomme-laque (*Bull. Soc. chim.*, I, 1910, p. 1049).

Gomme-laque en feuilles. — Se présentant sous l'aspect de feuilles minces. On connaît des variétés *brune*, *rouge* et *blonde*. Les essais ont porté sur la variété blonde.

Caractéristiques :

D_{16}	1,036
Point de fusion	115° (se ramollit à 60°)
Chiffre de l'acide	62.4
Indice de Köttstorfer	204.8

Action des dissolvants :

	Insoluble par ébullition.	Solution.	Insoluble
	P. 100		
Alcool éthylique	7.00	Jaune rougeâtre.	Gris. Cireux.
Éther ordinaire	76.30	— d'or.	Marron foncé.
Alcool méthylique	6.60	— rougeâtre.	Gris. Cireux.
Benzène	80.00	— clair.	Brun rouge.
Acétone	37.60	— d'or.	Marron clair.
Alcool amylique	3,30	— rougeâtre.	Gris. Cireux.
Chloroforme	66.10	— clair.	Brun rouge.
Aniline	Soluble.	Brun rouge.	
Aldéhyde benzoique	1,60	Jaune rougeâtre.	Gris. Cireux.
Tétrachlorure de carbone	93.20		Brun rouge.
Essence de térébenthine	86,20		Brun noir.
Acétate d'amyle	6.60	Rouge orangé.	Brun. Cireux.

Gomme-laque blanchie. — Blanchie au chlore ou au chlorure de chaux, cette gomme-laque se présente sous l'aspect de morceaux plus ou moins volumineux, parfaitement blancs, granuleux et poreux.

Caractéristiques :

D_{16}	< 1
Point de fusion	115° (se ramollit à 55°)
Chiffre de l'acide	80.6
Indice de Köttstorfer	235,6

Action des dissolvants :

	Insoluble par ébullition.	Solution.	Insoluble.
	P. 100		
Alcool éthylique	3.60	Opaline.	Blanc sale.
Éther ordinaire	77,50		Jaune rougeâtre.
Alcool méthylique	4,60	Opaline.	Jaunâtre.

	Insoluble par ébullition.	Solution.	Insoluble.
	p. 100		
Benzène	79.70		Brun rouge.
Acétone	19.00		Jaune sale.
Alcool amylique	1,40	Jaune clair.	
Chloroforme	67,20		Jaune d'or.
Aniline	Soluble.	Rouge brun.	
Aldéhyde benzoïque	—	Jaune clair.	
Tétrachlorure de carbone	90,10		Jaune brun.
Essence de térébenthine.	90,90	Jaune.	Noir.
Acétate d'amyle	1,70		Blanc sale.

Wallerstein a donné les résultats de la détermination des caractéristiques de gomme-laque claire et de gomme-laque foncée (1).

Claire.

Chiffre de l'acide	57,8 à 63,8
Indice de saponification	224,2 à 227
— d'éther	161,3 à 169,2
— d'iode	8,1 à 9,8

Foncée.

Chiffre de l'acide	65,8 à 69,8
Indice de saponification	219,4 à 226,3
— d'éther	151,1 à 158,8
— d'iode	23,4 à 25,9

Hattchett a assigné à la gomme-laque la composition suivante :

	Stick-lack	Laque en sorte	Laque en écailles
Résines	68	88,5	90,9
Matière colorante	10	2,5	0,5
Cire	6	4,5	4
Gluten	5,5	2	2,8
Corps étrangers	6,5	0	0
Pertes	4	2,5	1,8

Sans indiquer la sorte, Tschirch et Farner, en 1899, ont indiqué des chiffres sensiblement différents :

Résine pure	74,5
Matière colorante	6,5
Cire	6
Résidus	9,5
Humidité	3,5

(1) Les vernis pour brasseries (*Letters on Brew. Hantke's Brewers School*, octobre 1902).

Étard et Vallée ont publié un important travail sur la gomme-laque. Comme la pyrogénation est difficile, les auteurs la pratiquent lentement, en additionnant la gomme-laque de son poids de sable. La distillation fournit :

	P. 100
Produits condensés	72
Gaz	6
Reste dans la cornue	22

Ce qui reste dans la cornue est un coke léger, sans cendres.

La partie liquide se sépare en deux couches ; la couche inférieure est constituée par de l'eau, la couche supérieure par une huile visqueuse, représentant 52 p. 100 de la gomme-laque mise en œuvre. Une lessive alcaline faible donne une émulsion qu'on réduit par l'éther.

On sépare par kilogramme : 200 grammes de matière à fonction acide et 300 grammes de corps neutres, en solution dans l'éther. Cette dernière portion a tous les caractères des carbures terpéniques élevés.

La partie soluble dans l'alcali, distillée dans un courant de vapeur d'eau, donne un liquide vert fournissant par fractionnement : 1° une faible partie passant à 170-175°, carbure appartenant au groupe du dipentène ; 2° une importante partie passant de 230° à 240°, huile vert bleu soluble dans l'alcool et la benzine et fixant environ son poids de brome. C = 88,18, H = 11,07 $(C^5H^8)^n$, carbure terpénique.

Le résidu de l'entraînement à la vapeur d'eau, repris par l'acétate d'éthyle, laisse une matière blanche, soluble dans le chloroforme et la benzine, représentant 1 p. 100 de la gomme-laque. C = 86,2, H = 13,9 ; carbure paraffénique élevé se rapprochant de $C^{32}H^{66}$.

La partie soluble dans l'acétate d'éthyle, fractionnée, donne un maximum vers 310° ; polyterpène C = 88,34, H = 11,32.

La partie soluble dans la potasse, libérée par l'acide chlorhydrique et l'éther, a l'odeur des acides gras. La distillation se fait presque entièrement au-dessus de 300°, sans décomposition. Le sel sodique forme, avec l'acétate de plomb, un magma soluble dans

l'éther, ce qui indique un acide non saturé. L'analyse de ce sel de plomb a donné les résultats suivants :

C = 55.87 H = 8,72 O = 9.38, Pb = 26.03 $C^{36}H^{66}O^{4}Pb$.

L'acide gras est donc de l'acide oléique pur.

Les auteurs concluent en disant que nombre de résines semblent être des éthers acides élevés et des polyterpènes.

La gomme-laque apparaît comme l'oléate peu stable d'une série continue de polyterpènes (1).

L'analyse de divers échantillons de gomme-laque a permis à Endermann de caractériser :

	P. 100
Soluble à l'eau...	4.35 à 5.80
Matières grasses.	9,24 à 16.33

La saponification des matières grasses donne de l'acide trioxy-10. 11. 15 palmitique 1. Oxydé, il se transforme en acides sébacique et ε-oxycaproïque (2).

M. A. Gascard, après avoir séparé du stick-lack, par entraînement à l'alcool à 95° bouillant, la plus grande partie de la cire et des résines, a pu retirer de la partie insoluble une nouvelle substance cireuse, soluble dans le benzène à l'ébullition et s'en séparant à froid (0,4 à 1 p. 100 du stick-lack). Corps fondant à 94°; c'est un éther-sel formé par l'alcool $C^{32}H^{66}O$ (*laccerol*) et un acide saturé $C^{32}H^{64}O^{2}$ (*acide lacceroïque*). L'alcool fond à 88° et l'acide à 95-96° (3).

La gomme-laque est très souvent falsifiée, même au pays d'origine, par addition de colophane. Les insolubles peuvent donc varier selon la quantité de colophane ajoutée.

On trouve dans le commerce de la gomme-laque pure, rondelles rouge brun, d'une dureté assez grande et qu'il est très difficile de pulvériser.

Nous avons déterminé quelques insolubles et voici les résultats

(1) Sur la pyrolyse de la gomme-laque (*C. R.*, 1905, p. 1 603).
(2) Sur l'analyse de la gomme-laque (*Bull. Soc. chim.*, II, 1909, p. 857).
(3) Sur la présence d'un alcool et d'un acide en C^{32} dans la cire de la gomme-laque *Journ. de pharm. et de chim.*, II, 1914, p. 420).

obtenus, en comparaison avec ceux donnés plus haut pour la gomme-laque blonde.

	Gomme-laque blonde en feuilles. — P. 100	Gomme laque pure — P. 100
Alcool éthylique	7.00	6.30
Éther	76,30	82.40
Chloroforme	66,10	63,40
Tétrachlorure de carbone	93,20	92.80

M. Gascard a étudié la cire et la résine de la gomme-laque des Indes. Il a montré que la cire était constituée par les éthers mélissique, cérotique, oléique et palmitique de l'alcool myricique, pour 50 p. 100 environ, le reste étant de l'alcool myricique libre (1).

Gomme-laque de Madagascar. — L'aspect est tout à fait différent de celui de la gomme-laque ordinaire.

D'après de Flacourt, cette gomme-laque serait produite par une espèce de fourmis, ce qui explique pourquoi les colons de Madagascar lui ont donné le nom d'*œufs de fourmis de Madagascar*. Elle est en réalité produite par une cochenille, comme la gomme-laque des Indes. Elle se présente sous l'aspect de morceaux ovoïdes, peu volumineux, traversés de part en part par des morceaux de branches. Sa composition a été donnée par M. Gascard (2) :

	P. 100
Résines solubles dans l'alcool froid	52,5
Cire soluble dans l'alcool chaud	28,25
Produit soluble dans la benzine chaude	13,00
Débris d'insectes	4,00
Pertes	2,25
	100,00

qui a également reconnu la présence d'un peu d'acide formique et d'acides azotés. Dans la cire, il y a aussi des acides azotés libres et de l'alcool cérylique éthérifié par ces acides et l'acide formique.

Sur un échantillon qui nous a été envoyé de Madagascar, nous avons trouvé, après avoir enlevé les tiges de bois (3) :

(1) Contribution à l'étude des gommes-laques des Indes et de Madagascar. Thèse l'Ecole supérieure de pharmacie, 1893.

(2) *Loc. cit.*

(3) Ch. Coffignier, Sur les résines coloniales (I^er^ *Congrès d'agronomie coloniale*, Paris, 1906).

	P. 100
	—
Résines solubles dans l'alcool froid.	51,60
Cire soluble dans l'alcool chaud....	35,70
Débris d'insectes..	8,00
Pertes.....	4,70
	100,00

La dissolution dans l'alcool constitue un vernis ayant des propriétés analogues aux vernis à la gomme-laque de l'Inde.

Remarques sur les résines précédentes. — Les propriétés générales de ces résines sont résumées dans les tableaux suivants :

I. — *Caractéristiques.*

	Succin.	Manille dure.	Manille friable.	Pontianak.
		—	—	—
Densité...........	1,052	1,065	1,060	1,037
Point de fusion.....	> 300°	190°	120°	135°
Chiffre de l'acide...	97,0	72.8	145,2	134.3
Indice de Köttstorfer.	115,0	87.0	185.1	186.5

	Kauri blonde.	Kauri brune.	Kauri Busch.	Kauri Busch récolte.
Densité............	1.036	1,053	1.030	1.038
Point de fusion.....	165°	185°	150°	125°
Chiffre de l'acide...	70.9	78.8	83.1	81.8
Indice de Köttstorfer.	73.0	89.7	78.5	87.0

	Stick-lak.	Gomme-laque blonde feuilles.	Gomme-laque blanche.
Densité.......	1,009	1.036	1.000
Point de fusion......	120°	115°	115°
Chiffre de l'acide........	34,7	62.4	80,6
Indice de Köttstorfer	173.9	204.8	235,6

II. — *Insolubles par ébullition.*

	Succin.	Manille dure.	Manille friable.	Pontianak.
	P. 100	P. 100		
Alcool éthylique...........	85.70	55.90	Soluble	Soluble
— méthylique.........	88.70	64,60	7,30	13.50
amylique...	75,80	Soluble	Soluble	Soluble
Éther ordinaire......... .. .	81,20	58.50	28.70	46
Chloroforme	82,70	36,70	52,40	50,3

Benzène	78,80	63,90	57,90	63
Acétone	76.70	52	Soluble	Soluble
Essence de térébenthine	83.10	73,20	64.10	66,40
Aldéhyde benzoique	67,90	1,10	1,70	Soluble
Aniline	69,30	Soluble	Soluble	Soluble
Acétate d'amyle	70,00	Soluble	Soluble	Soluble
Tétrachlorure de carbone	88.50	69	62	61,90

	Kauri blonde. P. 100	Kauri brune. P. 100	Kauri Busch. P. 100	Kauri Busch récolte. P. 100
Alcool éthylique	6,60	35,80	12,30	4,20
— méthylique	46,90	61.90	47.30	34,20
— amylique	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble
Éther ordinaire	61,80	60,70	55,10	51,10
Chloroforme	54,40	58,70	50,70	43,40
Benzène	66,70	70,60	61.70	57.60
Acétone	8,90	38.70	20,70	11.30
Essence de térébenthine	77,50	73,60	72,90	63
Aldéhyde benzoique	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble
Aniline	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble
Acétate d'amyle	Soluble	2	Soluble	Soluble
Tétrachlorure de carbone	81,10	77,30	71,90	63

	Stick lack. P. 100	Gomme-laque blonde en feuilles. P. 100	Gomme-laque blanchie. P. 100
Alcool éthylique	11,90	7.00	3.60
— méthylique	7.70	6,60	4,60
— amylique	3.80	3,30	1.40
Éther ordinaire	82,70	76.30	77.50
Chloroforme	76.30	66.10	67.20
Benzène	82.80	80,00	79.70
Acétone	44,30	37,68	19,00
Essence de térébenthine	88,80	86,20	90,90
Aldéhyde benzoique	4,50	1,60	Soluble
Aniline	2.20	Soluble	Soluble
Acétate d'amyle	17,00	6,60	1.70
Tétrachlorure de carbone	88,00	93,20	90,10

On a souvent écrit que l'action des divers dissolvants sur le succin était la même dans tous les cas. Or, on peut constater de sensibles différences, puisque l'insoluble dans l'alcool est de 88,70 p. 100, alors qu'il n'est que de 69,30 p. 100 quand on emploie l'aniline.

La kauri blonde dure a une solubilité très marquée dans l'alcool.

La solubilité différente de la kauri brune, dans l'alcool comme dans les autres solvants, d'ailleurs, et la différence des caractéristiques sont en conformité avec l'opinion des techniciens qui considèrent la kauri brune comme une résine plus dure que la kauri blonde.

Le copal de Pontianak a des propriétés tout à fait comparables à celles de la manille friable. Ses caractéristiques sont très sensiblement les mêmes, sa densité seule est un peu plus faible. A part l'action de l'éther et de l'alcool méthylique, les dissolvants agissent presque de la même façon. Il est difficile de se baser sur ces actions pour caractériser le copal Pontianak. Celui-ci paraît comparable à une manille demi-dure très voisine de la manille friable.

V. — Divers.

Copal de Guibourtia de Koulikoro (1). — Copal provenant du Jardin colonial et rapporté par un explorateur de la Guinée française.

Cette variété se présente sous l'aspect de morceaux inégaux, plats ou mamelonnés, en général très croûteux et remplis d'impuretés à l'intérieur. Le copal lui-même paraît blanc ou jaunâtre. Le nettoyage est indispensable. En opérant sur deux lots, nous avons obtenu :

a) Sur 500 grammes, en laissant de vingt-quatre à quarante-huit heures dans une solution de carbonate de soude légèrement caustique, lavant et grattant ensuite les morceaux un à un, nous avons obtenu après séchage :

98 grammes d'un copal très propre ; morceaux blancs et jaunes, sans taches ou légèrement piqués ;

199 grammes d'un copal avec impuretés plus ou moins abondantes selon les morceaux.

La perte totale a donc été de 40,60 p. 100. Mais nous estimons qu'il est inutile d'ajouter de l'alcali caustique. L'attaque de certains morceaux est trop énergique et l'ensemble du lot n'est pas sensiblement plus propre qu'après lavage au carbonate de soude seul.

(1) CH. COFFIGNIER, Examen de deux copals de la Guinée française. Communication à la Société de colonisation, 1909 (*Revue de chimie indust.*, mai 1909).

b) Sur 600 grammes, en opérant comme en *a*, mais avec une simple solution de carbonate de soude :

108 grammes de morceaux très propres.
325 grammes — tachés.

soit une perte totale de 27,80 p. 100.

En préparant des vernis par la méthode au naphtalène et à l'huile de copal, méthode décrite plus loin, nous avons obtenu les résultats suivants :

1° *Copal brut.* — Sur 200 grammes de copal traité, il reste un insoluble de 39 grammes, soit de 19,50 p. 100, insoluble constitué par tous les débris étrangers. Le vernis obtenu est extrêmement foncé.

2° *Copal lavé avec impuretés.* — Le vernis est moins foncé, mais il est encore parmi les vernis très foncés. L'insoluble est de 15 grammes, soit de 7,50 p. 100.

3° *Copal lavé propre.* — Le vernis ne peut être classé que parmi les vernis ordinaires et ne correspond pas à ce qu'on pouvait prévoir à l'examen du copal.

Copal de Trachylobrium (1). — Même provenance que le précédent. Tous les morceaux sont très propres ou avec peu d'impuretés. Morceaux blancs et jaunes, mamelonnés. L'aspect rappelle celui du copal de Benguela. Le copal est assez propre pour être employé sans traitement préalable. Ce copal provient du cercle de Dubreka : il donne un vernis qui n'est pas pâle et que l'aspect du copal permettait de prévoir beaucoup moins foncé.

Les vernis fabriqués avec les deux copals ci-dessus décrits de la Guinée française sèchent en douze heures, en donnant une surface parfaitement brillante. Mais, étant donné que ces copals doivent fondre à basse température, il se pourrait que la solidité des vernis soit médiocre à l'extérieur.

Tel qu'il est récolté, le copal de Koulikoro est inemployable en raison des nombreuses impuretés qu'il renferme. La perte au net-

(1) Ch. Coffignier, Examen de deux copals de la Guinée française. Communication à la Société de colonisation, 1909. (*Revue de chimie indust.*, mai 1909).

toyage est trop importante pour songer à se servir de ce moyen comme correctif.

Le copal de Trachylobrium est bien récolté et peut être importé comme il se présente.

Guapinol. — Cette variété nous a été remise par M. le Dr Hem. Copal assez propre, renfermant de beaux morceaux, très durs, à cassure brillante, d'un jaune pâle. On trouve quelques morceaux en larmes allongées et un peu de gomme morte. Produit d'un *Hymenea courbaril* du Guatemala.

Nous avons fait sur ce copal les déterminations suivantes (1) :

D	1,053
Chiffre de l'acide	117,8 à 119.6
Indice de Köttstorfer	129

L'action des principaux dissolvants conduit aux chiffres ci-dessous, en opérant par ébullition :

	Insoluble. — P. 100
Alcool éthylique	58,00
— amylique	60,60
Ether ordinaire	55.90
Essence de térébenthine	77.30
Acétone	57,10
Aniline	21,40

De l'ensemble de ces chiffres, on peut admettre, *a priori*, que ce copal doit convenir à la fabrication de vernis solides.

Courbaril de Cayenne. — Copal dont un échantillon nous a été fourni par M. le Dr Heim. Copal peu propre, avec beaucoup de croûtes ; cassure brillante, certains morceaux sont presque blancs. On rencontre des débris organiques, du bois, etc. Variété demandant à subir un nettoyage complet (2).

D	1,059
Chiffre de l'acide	129,8 à 130,1
Indice de Kottstorfer	157

(1) Ch. Coffignier, Sur les résines coloniales (Ier *Congrès d'agronomie coloniale*, Paris, 1906).
(2) Ch. Coffignier, *loc. cit.*

Action des principaux dissolvants, par ébullition directe :

	Insoluble — p. 100.
Alcool éthylique	24.40
— amylique	10.00
Ether ordinaire	43,00
Essence de térébenthine	63,50
Acétone	33,90
Aniline	6,43

Copal de la Guyane. — Sous ce nom, Essner a décrit un copal demi-dur se présentant en masses volumineuses, à cassure vitreuse, recouvertes d'un enduit blanchâtre soluble dans l'alcool et les alcalis (1).

Résine en partie soluble dans l'alcool absolu et l'alcool amylique ; très peu soluble dans l'éther, l'acétone, la benzine, le tétrachlorure de carbone et le sulfure de carbone.

Chiffres fournis :

	Parties incolores et transparentes.	Parties jaunâtres et transparentes.
Point de fusion	vers 190°	vers 190°
Solubilité dans l'alcool absolu	75,20 p. 100	80 p. 100
Solubilité dans l'alcool amylique	80 p. 100	80 à 85 p. 100
Acidité en milligr. de KOH par gramme	118	125
Indice de saponification en milligr. de KOH par gr.	127	151
Indice d'iode par 100 gr.	84,3	81,3

Copal du Caucase. — Trouvé à l'état fossile aux environs de Schuscha, on en a décrit deux variétés (2) :

1° Morceaux ronds, transparents, dont la couleur varie du brun clair au brun foncé. Les morceaux sont de la grosseur d'une noix.

2° Morceaux plus gros, irréguliers et mats, de couleur un peu plus claire.

D_{18}	1,0574
Point de fusion	250° (se ramollit à 180°)

(1) Sur quelques caractéristiques d'une résine fossile de la Guyane (*Ann. de chimie analyt.*, 1912, p 166).
(2) Ed. Pyhala, Le copal du Caucase (*Chemische Revue*, 1909, p. 72).

Copal dur, sans odeur ni saveur. répandant une odeur aromatique en brûlant.

La distillation de ce copal donne :

	Première variété.	Deuxième variété.
Produits distillés	62.14	58,75
Coke	18,00	26,25
Eau et pertes	19,86	15,00
	100,00	100.00

Le copal se dissout facilement dans le chloroforme, difficilement dans l'essence de térébenthine ; il est insoluble dans l'alcool éthylique, l'alcool méthylique et dans la benzine de pétrole.

Caragne. — C'est une nouvelle résine, originaire de la Colombie et décrite par Tschirch et Saal. Cette résine a tous les caractères de l'élémi (1).

Gamboge. — C'est une gomme-résine provenant du Siam et dont Christison a donné la composition suivante :

	Tuyaux.		Morceaux.	
Résine	74.2	71.6	64.3	65
Gomme	21.8	24	20,7	19.7
Matières amylacées			6,2	5,0
Fibres de bois			4.4	6.2
Humidité	4.8	4,8	4,0	4,6
	100,8	100,4	99,6	100,5

Une autre variété, provenant de Chittagong, a été analysée par Hooper :

Résine	84,3
Gomme	5.6
Matières minérales	1,1
Eau	6,5
Residu (?)	2,5
	100,0

Plus pâle que le Gamboge de Siam, et plus riche en résine, cette variété donne un vernis pâle par simple dissolution dans l'essence de térébenthine (2).

Tamarive (3). — Cette résine est extraite du jutahycica.

(1) *Journ. de pharm. et de chim.*, 1903, t XVIII, p. 296.
(2) Résine Gamboge (*The oil and colour Trades Journ.* décembre 1908, p. 1963).
(3) *The oil and colour Trades Journ*, 1908, n° 486, p. 413.

Edie l'a purifiée par traitement, à l'ébullition, au carbonate de soude à 5 p. 100 et précipitation à l'acide sulfurique faible. Son indice de saponification est 136. Soluble dans l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine, elle est pâle et cassante.

Sa valeur n'étant guère supérieure à celle de la colophane, son étude ne présente pas d'intérêt.

Résines du Cambodge. — En collaboration avec le commandant Nicolardot, nous avons étudié quelques résines du Cambodge (1).

Hopea ricopei. — Variété peu homogène : morceaux blancs laiteux avec impuretés, brun foncé, caverneux et brillants ; il y a également des morceaux d'un jaune clair, très brillants et très propres.

Caractéristiques :

D_{20}	1,038
Point de fusion	102°
Chiffre de l'acide	18
Indice de Köttstorfer	34

Hopea odorata. — Morceaux blancs, ternes et brillants, certains contenant beaucoup d'impuretés.

Caractéristiques :

D_{15}	0,990
Point de fusion	110° (se ramollit à 95°)
Chiffre de l'acide	38
Indice de Köttstorfer	53

Hopea dealbata. — Morceaux ternes, jaunes et bruns.

D_{15}	1,061
Point de fusion	142° (se ramollit à 125°)
Chiffre de l'acide	51
Indice de Köttstorfer	82

Ces trois résines sont des résines tendres.

Aucomea klaïneana. — Provient du Gabon-Congo ; produit par une plante de la famille des Burséracées. Aspect analogue à celui de l'aramy de Madagascar.

(1) Caractéristiques de quelques nouvelles résines (*Bull. Soc. chim.*, I, 1919, p. 579).

Caractéristiques :

D_{15}	0.996
Point de fusion	77°
Chiffre de l'acide	28
Indice de Köttstorfer	77

Dissolution presque complète dans la potasse alcoolique ; précipité abondant par addition d'eau ; insoluble 94,20 p. 100. L'aramy de Madagascar a donné :

D_{20}	1,030 [1.021]
Point de fusion	75°
Chiffre de l'acide	33 [26,2]
Indice de Köttstorfer	62 [56]

Nous indiquons entre crochets les chiffres que nous avons obtenus jadis (Ier Congrès d'agronomie coloniale).

Dammar Cambodge. — Morceaux blanc jaunâtre et brillants. certains avec impuretés.

Caractéristiques :

D_{20}	1,072
Point de fusion	98°
Chiffre de l'acide	28
Indice de Köttstorfer	50

Insoluble dans la potasse alcoolique 67,4 p. 100.

Gomart. — Résine blanchâtre, produite par une térébenthine des Antilles. Elle donne par distillation 4,7 p. 100 d'une huile essentielle.

Maynas. — Du nom de la province de l'Orénoque. Résine jaune, fondant à 105°, de densité 1,120. Extraite par incision du *Calophyllum coloba.* L'oxydation chromique donne de l'acide formique et de l'acide carbonique.

Antiar. — De l'upas, suc desséché, avec lequel les Indiens empoisonnent leurs flèches, Mulder a extrait, par traitement à l'alcool bouillant, un mélange de résine et de cire se déposant par refroidissement. On sépare la cire en chauffant le mélange avec de l'eau : la cire surnage. Le dépôt est repris par l'alcool bouillant qui laisse déposer à froid une résine blanche, à cassure vitreuse, fondant à 60°, soluble dans l'alcool bouillant et l'éther, peu soluble

dans l'alcool froid, très peu attaquée par la potasse, n'ayant pas de propriétés toxiques.

Bétuline. — Résine extraite de l'écorce de bouleau, par épuisement à l'alcool bouillant, après traitement à l'eau bouillante. La solution alcoolique bouillante laisse déposer à froid une résine ayant les caractères de l'antiar, mais fondant à 200°.

Icica. — Produit par une térébenthine de la Guyane. Résine d'un blanc jaunâtre, à odeur agréable, très soluble dans l'essence de térébenthine et l'alcool bouillant, moins dans l'alcool froid. Résine ressemblant à l'elémi.

Alouchi. — Résine recueillie sur un arbre de Madagascar, blanchâtre à l'extérieur, noire à l'intérieur. Bonastre en a extrait 68 p. 100 d'une résine soluble dans l'alcool, 20 p. 100 d'une résine très peu soluble dans l'alcool, un acide libre et une huile de mauvaise odeur.

Bucurumanga. — Résine fossile de la Nouvelle-Grenade, transparente, jaune, insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Son aspect extérieur rappelle celui du succin. Boussingault en a fait l'analyse élémentaire :

Carbone, 82,7; hydrogène, 10,8; oxygène, 6.5.

Ceradie. — Le *Ceradia furcata*, plante ressemblant au corail, poussant sur les côtes de l'Afrique, laisse exsuder une résine ambrée, à odeur d'encens, examinée par Thomson (1).

D = 1,197. Analyse élémentaire :

Carbone, 80,1; hydrogène, 9,8; oxygène, 10,1.

Ladanum. — Résine rencontrée sur les feuilles et les rameaux d'un arbrisseau de l'île de Candie, le *Cesticus creticus*. Résine noire, à odeur d'ambre, se ramollissant très facilement et renfermant (2) :

Résine et huile volatile	86
Cire	7
Matière terreuse	6
Extrait aqueux	1

Mangostine. — R. Hill a extrait du *Garcinia mangostana*, arbre des tropiques, une substance cristallisée, ressemblant aux résines

(1) *Philos. Mag.*, 1846, p. 22.
(2) GUIBOURT, Histoire naturelle des drogues simples, t. III.

naturelles. La solution alcoolique est colorée en vert brun par le perchlorure de fer. Les alcalis la dissolvent en donnant des sels peu stables décomposés par les acides faibles (même l'acide carbonique).

Par fusion avec la potasse, on trouve, parmi les produits de décomposition, de l'alcool amylique, des acides acétique, valérique et benzoïque. L'oxydation par l'acide nitrique ou le permanganate de potassium donne de l'acide oxalique et des produits non caractérisés.

Cette substance, la *mangostine*, a pour formule $C^{23}H^{24}O^{6}$; il existe deux groupes phénoliques hydroxylés, un groupe méthoxylé et un ou plusieurs groupes amyliques (1).

II. — OLÉO-RÉSINES

Le groupe des oléo-résines renferme des produits peu utilisés à côté d'autres fort importants : les *térébenthines*, dont il existe beaucoup de variétés.

Térébenthines. — Un assez grand nombre de térébenthines entrent dans la composition de divers vernis, mais le traitement de quelques-unes constitue toute une industrie.

Les térébenthines sont les sucs résineux obtenus par incision du tronc d'arbres appartenant aux familles des *Térébinthacées* et des *Conifères*. Elles sont constituées, en principe, par une dissolution de résines dans des carbures térébéniques.

TÉRÉBENTHINE DE BORDEAUX. — Elle est produite par le pin maritime qui croît dans les terrains sablonneux recouvrant, dans le sud-ouest de la France, une superficie évaluée à 750 000 hectares (2) :

	Hectares.
Lot-et-Garonne	50 000
Gironde	200 000
Landes	500 000

Dans quelques autres départements, on rencontre également des pins maritimes, mais sur de faibles surfaces.

(1) *Bull. Soc. chim.*, II, 1915, p. 490, d'après *Chem. Soc.*, t. CVII, 1915.
(2) VEZES, L'industrie des résines en France (*Revue scient.*, II, 1909, p. 338).

Les jeunes pins sont laissés de côté ; on commence à récolter la térébenthine sur les pins âgés d'environ trente ans et la récolte peut se poursuivre pendant plus d'un demi-siècle.

L'opération qui consiste à recueillir la térébenthine est appelée

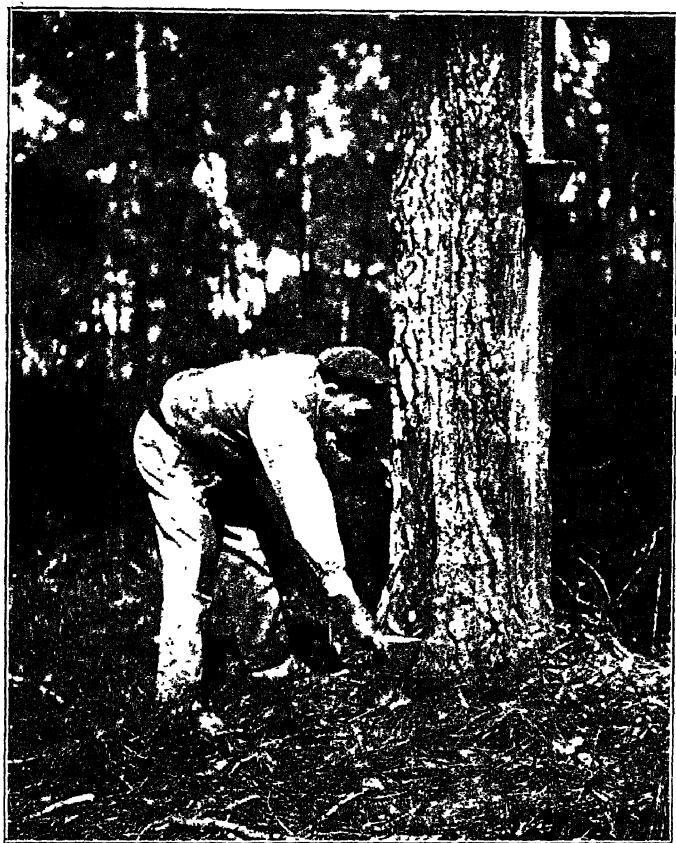



Fig. 2. — Récolte de la gemme (1).

gemmage, cette térébenthine étant désignée elle-même sous le nom de *gemme*.

Le gemmage commence en mars de chaque année et se termine en novembre.

Les entailles se font à l'aide d'une lame courbe, en commençant par le bas de l'arbre ; chaque incision, appelée *carre*, permet un écoulement pendant deux ou trois ans.

Jadis, on laissait écouler la gemme dans une petite cavité, au

(1) Figure extraite du livre de M. H. Ricard, *Au pays landais* (J.-B. Baillière et fils, édit.).

pied de l'arbre. La gemme était souillée de terre et la perte en essence, par évaporation, était assez sérieuse. C'était la récolte au *crot*.

Ce procédé rudimentaire a fait place au procédé Hughes, dit de la récolte au *pot*. Immédiatement au-dessous de l'entaille, on fixe un petit pot dans lequel s'écoule une gemme propre. L'ensemble de ces pots donne aux forêts des Landes un aspect tout particulier.

M. Violette, inspecteur des Eaux et Forêts, reconnaît quatre façons de procéder au gemmage dans les Landes :

1° Le *gemmage-épuisement d'éclaircie*, sepratique de la quinzième à la trente-cinquième année et donne le maximum en gemme et en bois ;

2° Le *gemmage à vie*, consistant à pratiquer une seule entaille, de la trentième à la cinquante-cinquième année ;

3° Le *gemmage-épuisement préalable à la coupe*, pratiqué de la cinquante-cinquième à la soixantième année ;

4° Le *gemmage à mort*. On fait assez d'entailles pour épuiser l'arbre en un ou deux ans.

Les pins gemmés à mort sont ensuite utilisés comme poteaux de mines.

La récolte de la gemme se fait de cinq à sept fois pendant la saison et chaque récolte porte le nom d'*amasse*.

Les pots sont vidés dans des récipients amenés à l'usine de traitement où la gemme est conservée dans d'immenses réservoirs en bois auxquels on donne le nom de *barques*.

Les dernières amasses sont beaucoup moins riches en essence que les premières.

La composition moyenne de la gemme est la suivante (1) :

Essence	18
Produits secs.....	70
Eau	10
Impuretés solides.	2

D'après Tschirch et Weigel, la quantité d'essence contenue serait supérieure à celle indiquée ci-dessus :

(1) Évaluation simple et rapide des constituants d'une gemme landaise (*Ann. des falsifications*, octobre 1913, p. 572).

Huiles essentielles	25-29
Acides résiniques	64
Résènes	5-6
Divers	1-2

Pour examiner rapidement la valeur de la gemme landaise, M. Beauclair-Lafaye fait les trois déterminations suivantes :

1° *Impuretés.* — Un volume déterminé de gemme est additionné de benzine. On place le tout dans un tube gradué spécial, on bouche et agite. Au bout de vingt minutes, l'eau et les impuretés sont au fond du tube. La lecture du volume occupé donne le pourcentage d'impuretés en ajoutant 1 pour l'eau en suspension.

2° *Colophane.* — On fait dissoudre 10 centimètres cubes de gemme dans l'alcool et on titre l'acidité avec une solution de soude à 122gr,7 par litre, 1 gramme de colophane correspondant à 0gr,1227 de soude.

3° *Essence.* — En appelant V le volume de 100 de gemme, v' les impuretés ramenées à 100 et v'' la colophane pour 100 en volume (densité 1,084), le volume d'essence contenu dans la gemme sera

$$V - (v' + v'').$$

Tschirch et Brüning, en traitant la térébenthine de Bordeaux purifiée par une solution de carbonate de soude, l'ont séparée en deux parties : une partie soluble représentant environ 64 p. 100 et contenant un acide soluble dans le carbonate d'ammonium, l'acide pimarinique $C^{14}H^{22}O^2$ (6 à 7 p. 100 de la partie soluble). La partie insoluble dans le carbonate d'ammonium se compose de :

8 à 10 p. 100 d'acide pimarique $C^{20}H^{30}O^2$
48 à 50 p. 100 d'acides α et β-pimarolique $C^{18}H^{26}O^2$

La portion insoluble dans le carbonate de soude renferme :

25 à 26 p. 100	d'huile essentielle	volatile	$C^{10}H^{16}$
3 à 4 —	—	— peu volatile	$C^{10}H^{16}$
5 à 6 —	de bordorésène.		

Il y a encore 2 p. 100 d'eau et d'impuretés, avec des traces de principe amer, de matières colorantes, d'acides succinique, formique et acétique.

La distillation de la gemme donne, d'une part, l'essence de térébenthine dont nous parlons plus loin, et, d'autre part, la colophane que nous avons déjà décrite.

TÉRÉBENTHINE AMÉRICAINE. — Provient du *Pinus taeda* ou *australis*. Sa couleur est jaunâtre et sa consistance est celle du miel épais. Morel a signalé que, par le repos, elle se séparait en deux couches, caractère contesté par M. Livache. Elle contient de 15 à 30 p. 100 d'essence.

Pendant longtemps, on a récolté la térébenthine américaine en taillant au pied même de l'arbre, pendant l'hiver, trois ou quatre poches formant des boîtes où la gemme s'accumulait. Chaque poche pouvait contenir environ un demi-gallon de gemme. On pratiquait ainsi pendant quatre ou cinq ans, puis l'arbre était abandonné.

Les gemmes étaient conduites à l'usine dans des barriques : la production annuelle était d'environ 300 000 barriques, chaque barrique pesant 127 kilogrammes et rendant de 26,1 à 34,1 litres d'essence (1).

Cette méthode de récolte, appelé *boxing*, a été remplacée depuis peu, car elle faisait disparaître les arbres trop rapidement.

On fait maintenant deux incisions peu profondes et voisines. Un crampon est placé au bas de chaque incision et les deux crampons conduisent la résine dans le même pot. Ce procédé, appelé *cupping*, donne de meilleurs rendements et conserve les arbres (2)

Tschirch et Hortischoner ont étudié la gemme américaine à l'aide de la méthode générale consistant à employer les solutions faibles de carbonates alcalins.

Parmi les acides qu'ils ont obtenus, ils ont signalé un acide *parabiétinique* $C^{20}H^{30}O^{2}$ (par conséquent de même formule que l'acide sylvique de Fahrion). A côté de cet acide existent : une huile éthérée, une substance amère, un résène et des impuretés (3).

TÉRÉBENTHINE DE VENISE. — Le *Pinus larix* donne une térébenthine jaunâtre, à odeur aromatique, que l'on récolte au prin-

(1) J. H. LONG. Expériences sur l'essence de térébenthine américaine (*Monit. scient.*, 1908, p. 376 à 387).
(2) *Bull. Soc. Encourag.*, sept.-octobre 1919, p. 253.
(3) *Bull. Soc. chim.*, II, 1903.

temps, principalement dans le Piémont et le Tyrol. Elle renferme de 15 à 25 p. 100 d'essence.

C'est un produit très apprécié et dont le prix a toujours été élevé.

D'après Tschirch et Weigel, la térébenthine de Venise contient :

	P. 100
Acides résiniques	60-64
Huiles essentielles	20-22
Résènes	14-15
Divers	2-4

Andès a signalé son obtention artificielle par fusion de la colophane dans l'huile légère de résine et addition d'une petite quantité d'essence de térébenthine. En dissolvant une partie de térébenthine dans 5 à 6 parties d'alcool à 95°, on obtient une solution à peu près limpide avec la térébenthine naturelle et une émulsion se séparant en deux ou trois couches par repos avec la térébenthine artificielle (1).

TÉRÉBENTHINE DE CHIO. — Produite par le *Pistacia terebinthus*, qui croît dans l'Inde et à Chio. On rencontre l'arbre producteur dans le midi de la France où il ne donne pas de résine.

Cette térébenthine est moins soluble dans l'alcool que les précédentes. Sa couleur est d'un blanc verdâtre.

TÉRÉBENTHINE DE STRASBOURG. — Elle est encore connue sous les noms de *térébenthine d'Alsace* et *térébenthine au citron*. A son sujet, M. Naudin a écrit (2) : « Cette térébenthine est tirée du vrai sapin ; en réalité, malgré tous ces noms d'origine elle est de provenance suisse ». C'est le *Pinus picea* qui la produit ; elle est transparente et très peu colorée. Par addition de magnésie, elle se solidifie, caractère qui la différencie de la térébenthine de Venise qui, par le même traitement, reste fluide.

La térébenthine de Strasbourg se récolte deux fois par an, au printemps et à l'automne. Son odeur rappelle celle du citron. Elle renferme (Tschirch et Veigel) :

(1) ANDÈS, Térébenthine de Venise artificielle (*Monit. scient.*, 1913, p. 177, d'après *Farben Zeit.*, 1912, p. 1096).
(2) Fabrication des vernis, p. 50.

	P. 100
Acides résiniques	56-60
Huiles essentielles	28-30
Résènes	12-16
Divers	1-2

TÉRÉBENTHINE DU CANADA. — Plus connue sous la désignation de *baume du Canada* ; elle est incolore et transparente. Son odeur est très aromatique et agréable. Très soluble dans la plupart des dissolvants.

Le baume du Canada contient, d'après Tschirch et Weigel :

	P. 100
Acides résiniques	63
Huiles essentielles	23-24
Résènes	11-12
Divers	1-2

On lui a attribué aussi la composition suivante :

Huile essentielle	24
Résine soluble dans l'alcool chaud	60
— insoluble — — soluble dans l'éther	16

On a également signalé la présence d'un terpène lévogyre. D'après Wirzen, il existerait trois résines dont une ayant la composition de l'acide abiétique.

Par traitement au carbonate d'ammoniaque, Tschirch et Bruning ont extrait (1) :

L'acide *canadique* $C^{19}H^{34}O^{2}$, sel de plomb insoluble.

Par le carbonate de soude :

1° L'acide *canadolique* $C^{19}H^{28}O^{2}$, cristallisé.

2° Les acides α et β-*canadinoliques* $C^{19}H^{30}O^{2}$, amorphes.

Les auteurs ont caractérisé des traces d'acide succinique.

La distillation de ce baume a fourni une essence incolore dont l'odeur rappelle celle des cônes de sapin et ayant les caractères suivants :

D_{15}	0,8614
Pouvoir rotatoire	—30°36′
Indice de réfraction à 20°	1,47809

(1) *Arch. de pharm.*, 1900, CCXXXVIII, p 487.

Indice d'acide	0
— d'éther	3.7
Solubilité dans l'alcool à 90°	6 volumes.

Rendement en essence : 26,6 p. 100 (1).

TÉRÉBENTHINE DE JUDÉE. — Térébenthine peu connue, à odeur forte, provenant d'un arbre de la famille des Burséracées.

TÉRÉBENTHINE DU JAPON. — Du pin du Japon, *Pinus thumbergii*, on retire une térébenthine contenant (2) :

	P. 100
Humidité	3.61
Essence	22,92
Colophane	73,36
Impuretés	0.21

TÉRÉBENTHINE DU PIN D'ALEP. — Le pin d'Alep se rencontre en grande quantité dans les forêts d'Algérie et dans certaines localités du midi de la France.

Quelques gemmes algériennes ont été étudiées par M. Vèzes (3) qui a indiqué les compositions suivantes :

	1	2	3
	P. 100	P. 100	P. 100
Essence de térébenthine	27,00	17,30	14,70
Produit sec	66.70	71.90	78.30
Impuretés solides	0,80	6.60	4,90
Eau et pertes	5,50	4,20	2,10

La composition de l'échantillon n° 1 est celle d'une gemme fraîche, récoltée avec soin. Les échantillons n° 2 et n° 3 étaient des gemmes plus sèches, correspondant à notre galipot.

L'exploitation algérienne s'étend sur une superficie de plus de 100 000 hectares. Les procédés de récolte sont ceux employés dans les Landes. Le rendement en essence des trois premières amasses est de 25 p. 100 environ et celui des dernières de 15 à 17 p. 100.

(1) *Bull. sem. Schimmel*, avril 1914.
(2) YEMOSUKE SHINOSAKI, Térébenthine japonaise (*Les matières grasses*, juin 1919, d'après *Journ. of. chem. Ind.*, Tokio).
(3) Sur la gemme du pin d'Alep (*Bull. Soc. chim.*, I, 1909, p. 931).

Une gemme moyenne renferme de 5 à 7 p. 100 d'impuretés (bois, eau, etc.).

Le travail du résinage commence le 15 mars et se prolonge jusqu'au 1er octobre (1).

Le pin d'Alep est exploité également en Grèce. La gemme a la composition suivante (2) :

	P. 100
Essence de térébenthine	21,40
Produit sec	70,80
Impuretés solides	4,50
Eau et pertes	3,30

TÉRÉBENTHINE D'AUTRICHE. — Tschirch et Schmidt ont trouvé dans cette térébenthine (3) : deux acides résiniques, une huile essentielle, un résène, de l'eau, des impuretés et un peu de substance amère.

TÉRÉBENTHINE DU JURA. — Cette térébenthine est fournie par l'*épicéa.* Tschirch et Weigel lui ont assigné la composition ci-dessous :

	P. 100
Acides résiniques	53
Huiles essentielles	32 à 33
Résènes	10 à 12
Divers	1 à 2

GALIPOT. — Quand la récolte de la térébenthine est terminée dans les Landes, il s'écoule, pendant l'hiver, un suc résineux, peu riche en essence de térébenthine. On récolte cette gemme qui se dessèche sur l'arbre et on la vend sous le nom de *galipot.* Masse jaunâtre, d'une consistance pâteuse, plus ou moins épaisse en été, devenant dure en hiver. Elle contient beaucoup d'impuretés : débris de bois, feuilles, etc.

On l'emploie dans la fabrication des vernis communs, comme la colophane.

Le galipot porte encore les noms de *gripot* et *barras.*

POIX DE BOURGOGNE. — Provient du *Pinus abies* croissant dans

(1) RODIER, Résinage du pin d'Alep (*Revue de chimie indust.*, mai 1911, p. 137).

(2) E. TSAKALOKOS, Sur la gemme et l'essence de térébenthine du pin de l'Attique. (*Journ. de pharm. et de chim.*, I, 1915, p. 70).

(3) *Moniteur scientifique*, 1908, p. 376 à 387.

les Vosges et dans les Alpes. Son odeur est forte et sa consistance est demi-solide. A l'air, elle devient rapidement dure et cassante.

Contrairement à la plupart des térébenthines, elle est peu soluble dans l'alcool.

On l'emploie rarement, dans les mêmes cas que le galipot.

Elle est encore connue sous les appellations suivantes : *poix jaune*, *poix blanche*.

TÉRÉBENTHINE ARTIFICIELLE. — Andès a indiqué quelques recettes pour la préparation de térébenthine artificielle (1).

	1	2	3	4
Colophane claire........	50 p.	50 p.	50 p.	50 p.
Huile de résine raffinée.	25 p.	20 p.		
— de citronnelle.. .	1/2 p.			
Elémi..................		5 p.		5 p.
Huile de térébenthine...			14 p.	14 p.
Essence de résine.......			3 p.	

On dissout simplement la colophane dans l'huile de résine.

Piseo chauffe à l'air 40 parties d'huile de résine jusqu'à perte de 10 p. 100, puis ajoute 50 à 60 parties de colophane et 4 à 5 parties de térébenthine. Le mélange est ensuite traité par une solution de 0,2 à 0,3 d'hydrates alcalins dans 10 à 12 parties d'eau.

Schaal distille la colophane dans un récipient où il fait un vide de 60 à 70 centimètres et maintient la température à 270°. Le produit condensé est redistillé à nouveau dans le vide jusqu'à 310°.

Voici encore quelques recettes (2) :

	1	2	3	4	5	6
Huile russe de pin........	100	150		50	100	100
Essence de résine rectifiée.			50		100	
Naphte..................	100		150	100		
Pétrole..................	100	200	50	100	100	100
Benzine..................					100	200
Huile de citronnelle.......	1	1	1,25		1,25	
Essence de carvi..........				1		1,25

(1) La térébenthine artificielle (*Chemische Revue über die Fett und Harz indust.*, janvier 1908, p. 20).
(2) *Die Neueste Erfindungen*, 1909.

* *

Propriétés générales des térébenthines. — Le suc des divers conifères a été étudié par Schkateloff (1).

Il en a retiré un acide cristallin aux aspects divers selon la nature du traitement de la gemme : grands cristaux, longues aiguilles ou poudre blanche cristalline. L'étude systématique des sels de cet acide a été faite. Pour l'auteur, les acides sylvique, pimarique et abiétique sont le même acide, auquel il donne le nom d'acide α-sylvique. L'acide sylvique de Rose serait une modification β et l'acide pyromarique de Laurent une modification γ.

« La composition de la gemme de toutes les sortes ordinaires de pins est presque la même : dans des terpènes de différents pouvoirs rotatoires est dissous un acide résinique de même composition, mais sous différentes modifications isomériques et optiques. Il semble que la même famille des conifères doit avoir dans ses canaux *les mêmes résines*, comme les races humaines, par exemple, blanche et noire, ont la même composition du sang. »

La longue étude de Schkateloff se termine par des conseils pratiques : récolter la gemme le plus souvent possible, en nettoyant à chaque récolte. Il critique la méthode landaise d'entailles peu fréquentes et de récolte de la gemme dans des tonneaux ouverts.

Il recommande de fondre la gemme à la vapeur d'eau, de filtrer au tamis et de presser. L'essence s'écoule avec les impuretés et se présente sous l'aspect d'un liquide jaune brun, visqueux. Dans la toile, il reste de l'acide sylvique assez pur. De cette masse blanche, on peut encore retirer de l'essence par une seconde pression et obtenir un produit blanc solide qui est de l'acide sylvique pur. Par fusion, cet acide donne une colophane parfaitement incolore. En distillant les liquides, on obtient de l'essence et une colophane foncée.

D'après Frankforter, il existe, dans chaque résine de pin, au moins *un* acide bien défini, l'acide abiétique ou ses isomères que l'on rencontre dans presque toutes les résines des conifères.

(1) Sur les propriétés de la résine des différents conifères et sur le mode de traitement de la gemme du pin maritime, sylvique et autres pins (*Moniteur sientifique*, 1908, p. 217)

La térébenthine de printemps du *Pinus resinosa* a les caractéristiques suivantes :

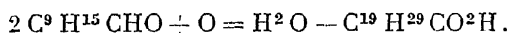
D_{20}	0.813
$^{20}\alpha$	4°
n^{20}_{D}	1.4788

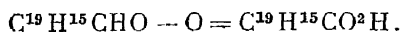
Presque aussi fluide que l'eau, elle est à peu près incolore et son odeur est aromatique. Mais l'air et la lumière augmentent rapidement sa coloration et la font épaissir. Si on la chauffe dans le vide, elle donne 20 p. 100 d'essence de térébenthine et laisse comme résidu une colophane blanche contenant 30 p. 100 d'acide abiétique et d'acide résinique $C^{25}H^{38}O^{5}$, fondant entre 97 et 98° (1).

Le *Pinus silvestris* donne une gemme dont Leskiewicz a retiré de l'acide *sapinique* pur fondant à 190-192°, diversement lévogyre, selon la température d'extraction, de formule $C^{20}H^{30}O^{2}$ (2).

De la gemme du sapin rouge, J. Köler a retiré, par traitement à l'alcool méthylique, l'acide *lœvopimarique* $C^{20}H^{30}O^{2}$, identique à l'acide extrait du galipot. La chaleur le transforme en acides colophaniques lévogyres que l'ammoniaque gélatinise. Cette réaction n'a pas lieu avec les acides résiniques. L'acide lœvopimarique est accompagné d'acides faiblement lévogyres, s'oxydant facilement à l'air (3).

L'étude de la formation des résines du sapin rouge, poursuivie dans l'Oberland bernois, a conduit le même auteur à admettre que les résines étaient produites par un aldéhyde $C^{10}H^{16}O$, dont l'oxydation conduit aux acides résiniques (4).

$$2\,C^{9}H^{15}CHO + O = H^{2}O - C^{19}H^{29}CO^{2}H.$$

La réaction se fait peut-être en deux temps :

$$C^{19}H^{15}CHO - O = C^{19}H^{15}CO^{2}H.$$

(1) Contribution à l'étude de la colophane d'Amérique (*Journ. de pharm. et de chimie*, I, 1910, p. 129).

(2) Étude de principe immédiat solide de la térébenthine du *Pinus silvestris* (*Journ. de pharm. et de chimie*, II, 1910, p. 31).

(3) Étude chimique de la résine du sapin rouge (*Moniteur scientifique*, 1914, p. 90, d'après *Journ. für praktische Chemie*, 1911).

(4) Contribution à l'étude de l'origine et de la formation des acides résiniques (*Moniteur scientifique*, 1914, p. 87, d'après *Journ. für praktische Chemie*, 1911).

donnant, par condensation avec une autre molécule d'adéhyde :

$$C^{19}H^{15}CO^{2}H + C^{19}H^{15}CHO = C^{19}H^{29}CO^{2}H + H^{2}O.$$

Tschirch appelle *résène* le constituant insaponifiable et non volatil des résines ou oléo-résines. Rappelons, à ce propos, la méthode de Tschirch et Weigel pour déterminer la composition des térébenthines.

Ils opèrent sur 500 grammes de térébenthine. En dissolvant dans 500 centimètres cubes d'éther, les impuretés et l'eau se séparent.

Le principe amer s'obtient en traitant la térébenthine par l'eau chaude.

La solution éthérée est agitée plusieurs fois : 1° avec une solution de carbonate d'ammoniaque à 1 p. 100 ; 2° avec une solution de carbonate de soude au même titre. A chaque extraction on ajoute de l'éther pour opérer toujours sur le volume primitif.

Les solutions aqueuses sont décomposées par l'acide chlorhydrique.

Les acides résiniques précipités sont lavés et séchés.

La solution éthérée est lavée à l'eau distillée. La partie résineuse que les carbonates n'ont pas dissoute est débarrassée de l'éther et distillée dans un courant de vapeur d'eau. On entraîne ainsi les huiles essentielles. La matière résineuse neutre restante constitue les résènes.

Pour doser exactement ces résènes, H. Herty et S. Dickson traitent 2 grammes de matière par un grand excès de potasse alcoolique $N/_2$ et laissent en contact, à la température ordinaire, pendant dix-huit heures.

Par addition d'une quantité suffisante d'eau, la résine commence à se précipiter. On rend alors le mélange clair par adjonction d'alcool à 95°. Trois extractions par l'éther de pétrole bouillant au-dessous de 40° permettent d'obtenir des extraits qui sont réunis et agités avec de l'alcool à 50° : on élimine ainsi les dernières traces de résinate alcalin. La solution éthérée est soumise à une évaporation spontanée dans un verre plat. Quand on traite une gemme, il faut, au préalable, chasser l'essence en chauffant pendant cinq heures au bain-marie

Les quantités de résènes sont assez variables (1) :

	Résine.
	P. 100
Pinus palustris (Floride	5.67
— *maritima* (France)	7.37
— *sabiniana* (Californie)	9,66
— *laricie* (Autriche)	14,05

La teneur en résènes varie avec les différentes amasses. Pour le *Pinus palustris*, les auteurs ont trouvé de 5,31 à 6,53 p. 100.

Elémis. — Les élémis, dont on connaît beaucoup d'espèces, sont, en général, très molles ; quelques-unes sont blanches, d'autres d'un jaune foncé ou verdâtre.

ÉLÉMI DU BRÉSIL. — L'élémi du Brésil est très molle au moment de la récolte, mais elle durcit vite ; son odeur très forte rappelle l'odeur de l'anis. Coloration jaune verdâtre.

ÉLÉMI DU MEXIQUE. — Colorée en jaune clair, elle ressemble beaucoup à l'élémi du Brésil.

ÉLÉMI DE MANILLE. — Très molle et renfermant des petits cristaux, parfois tout à fait blanche, c'est l'espèce vraiment commerciale.

ÉLÉMI AFRICAINE. — Ses propriétés sont très analogues à celles de l'élémi de Manille. Des renseignements ont été fournis sur deux variétés (2).

Élémi sud-Nigéria. — La coloration varie du blanc au jaune verdâtre ; il y a plus ou moins de débris végétaux.

	P. 100	P. 100
Matières minérales (cendres)	0,60	0,53
Chiffre d'acide	55,30	37,80
Indice de saponification	71,90	46,20
Huiles volatiles	8,10	4,40

Peu soluble dans l'alcool froid, incomplètement soluble dans l'essence de térébenthine, cette élémi est soluble dans un mélange d'alcool et d'essence de térébenthine, ainsi que dans un mélange de benzine et d'essence de térébenthine.

(1) Les résènes des résines et oléorésines (*Moniteur scientifique*, 1914, p. 105, d'après *J. of Indust. and Engineering Chemistry*).

(2) *Bull. of the Imperial Institute*... Londres, 1908, n° 3.

Elémi de l'Ouganda. — La couleur varie du blanc au jaune clair ; il y a beaucoup de débris de bois.

	P. 100
Matières minérales (cendres)	0,30
Chiffre d'acide	29,40
Indice de saponification	44,80

La distillation à la vapeur permet de recueillir 11,20 p. 100 d'une huile volatile jaune-paille.

Cette élémi est peu soluble dans l'alcool froid, incomplètement dans l'essencee de térébenthine, mais se dissout très rapidement dans les mélanges alcool-essence et alcool-benzine.

On trouve, dans presque toutes les espèces, des débris végétaux. A chaud, l'alcool dissout complètement les élémis ; par refroidissement, il se sépare une substance blanche, opaque et légère, l'*élémine.* Bouastre a assigné à l'élémi (sans indication d'origine) la composition suivante :

Partie soluble dans l'alcool	60
— insoluble dans l'alcool	24
Essence	12.5
Extrait amer	2
Impuretés	1.50

L'essence, dont l'odeur rappelle celle de l'essence de térébenthine, bout vers 170°. Il est bien évident que la quantité d'essence varie avec les élémis et leur consistance. C'est ce qui explique pourquoi certains auteurs n'ont indiqué que 3 p. 100 d'essence.

La distillation de l'élémi donne du dipentène et du phellandrène droit (1).

Tschirch et Cremer ont fourni la composition de différentes élémis (2) :

	Élemi de Manille.	Élémi de Manille
Manamyrine	20 à 25	20 à 25
Manéléréséne	30 à 35	30 à 35
Acide α manélémique	5 à 6	5 à 6
— β —	8 à 10	8 à 10
Huile essentielle	20 à 25	7 à 8
Bryoidine	0.8 à 1	0,8 à 1
Cendres et matière amère	1 à 2	1 à 2
Impuretés	5 à 6	15 à 20

(1) Wallach et Reindorff, *Ann. Chem.*, 1892.
(2) *Arch. de pharm.*, 1902, CCLX, p. 293.

	Élémi de Yucatan.	Élémi d'Afrique.	Élémi du Brésil.
Yucamirine	10 à 15	»	»
Afamyrine	»	20 à 25	»
Protamyrine	»	»	30
Résène	60 à 70	40 à 45	38
Acide afélémique	»	8 à 10	»
— protélémique	»	»	25
Huile essentielle	8 à 10	15 à 20	»
Cendres et matière amère	4 à 5	»	7

L'*amyrine* est un corps cristallisé, fondant à 177°. Sa formule est $C^{25}H^{42}O$; c'est un homologue de la cholesterine qui se trouve dans le sang et dans la bile. Pendant longtemps la choléstérine a été envisagée comme un alcool monovalent, mais des travaux récents semblent montrer que la cholestérine est un produit analogue aux hydrates de terpène.

La bryoïdine est un des quatre principes cristallisés que Baup a extraits de l'arbre à brai. Flückiger a donné à la bryoïdine la formule suivante : $2\,C^{10}H^{16}3H^2O$.

C'est de l'élémi que Westerberg a extrait le premier alcool résineux diatomique, auquel il a donné le nom de *bréine* et la formule $C^{30}H^{48}(OH)^2$. Il fond à 216-217° ; $\alpha_D = + 65°,5$. L'acide sulfurique et l'anhydride acétique le colorent en brun. Son acétate $C^{30}H^{48}(C^2H^3O^2)^2$ fond à 196°.

A côté de cet alcool en existe un autre, monoatomique et très voisin de l'amyrine (1).

Pour rendre à l'élémi durcie sa consistance molle, on y ajoute, parfois, de la térébenthine. On reconnaît cette fraude en fondant l'élémi suspecte au bain-marie.

La solution alcoolique à 10 p. 100 (dans l'alcool absolu) a une réaction nettement acide au tournesol dans le cas d'addition de térébenthine, alors que la solution d'élémi pure ne donne pas de coloration rouge. Si l'on ajoute de l'eau, la solution d'élémi pure ne donne qu'un trouble laiteux ; si l'élémi contient de la térébenthine, il se sépare des flocons jaune brun.

Enfin, l'élémi pure fondue au bain-marie donne un liquide jaune

(1) Sur la résine élémi (*Bull. Soc. chim.*, II, 1907, p. 1456).

Elémi de l'Ouganda. — La couleur varie du blanc au jaune clair ; il y a beaucoup de débris de bois.

	P. 100
Matières minérales (cendres)	0,30
Chiffre d'acide	29,40
Indice de saponification	44.80

La distillation à la vapeur permet de recueillir 11,20 p. 100 d'une huile volatile jaune-paille.

Cette élémi est peu soluble dans l'alcool froid, incomplètement dans l'essencee de térébenthine, mais se dissout très rapidement dans les mélanges alcool-essence et alcool-benzine.

On trouve, dans presque toutes les espèces, des débris végétaux. A chaud, l'alcool dissout complètement les élémis ; par refroidissement, il se sépare une substance blanche, opaque et légère, l'*élémine*. Bouastre a assigné à l'élémi (sans indication d'origine) la composition suivante :

Partie soluble dans l'alcool	60
— insoluble dans l'alcool	24
Essence	12,5
Extrait amer	2
Impuretés	1.50

L'essence, dont l'odeur rappelle celle de l'essence de térébenthine, bout vers 170°. Il est bien évident que la quantité d'essence varie avec les élémis et leur consistance. C'est ce qui explique pourquoi certains auteurs n'ont indiqué que 3 p. 100 d'essence.

La distillation de l'élémi donne du dipentène et du phellandrène droit (1).

Tschirch et Cremer ont fourni la composition de différentes élémis (2) :

	Élemi de Manille.	Élémi de Manille.
Manamyrine	20 à 25	20 à 25
Manélérésène	30 à 35	30 à 35
Acide α manélémique	5 à 6	5 à 6
— β —	8 à 10	8 à 10
Huile essentielle	20 à 25	7 à 8
Bryoïdine	0,8 à 1	0,8 à 1
Cendres et matière amère	1 à 2	1 à 2
Impuretés	5 à 6	15 à 20

(1) WALLACH et REINDORFF, *Ann. Chem.*, 1892.
(2) *Arch. de pharm.*, 1902, CCLX, p. 293.

	Elémi de Yucatan.	Elémi d'Afrique.	Élemi du Brésil
	—	—	—
Yucamirine	10 à 15	»	»
Afamyrine	»	20 à 25	»
Protamyrine...	»	»	30
Résène....................	60 à 70	40 à 45	38
Acide afélémique..........	»	8 à 10	»
— protélémique........	»	»	25
Huile essentielle..........	8 à 10	15 à 20	
Cendres et matière amère...	4 à 5		

L'*amyrine* est un corps cristallisé, fondant à 177°. Sa formule est $C^{25}H^{42}O$; c'est un homologue de la cholesterine qui se trouve dans le sang et dans la bile. Pendant longtemps la choléstérine a été envisagée comme un alcool monovalent, mais des travaux récents semblent montrer que la cholestérine est un produit analogue aux hydrates de terpène.

La bryoïdine est un des quatre principes cristallisés que Baup a extraits de l'arbre à brai. Flückiger a donné à la bryoïdine la formule suivante : $2\ C^{10}H^{16}3H^2O$.

C'est de l'élémi que Westerberg a extrait le premier alcool résineux diatomique, auquel il a donné le nom de *bréine* et la formule $C^{30}H^{48}(OH)^2$. Il fond à 216-217° ; $\alpha_D = + 65°,5$. L'acide sulfurique et l'anhydride acétique le colorent en brun. Son acétate $C^{30}H^{48}(C^2H^3O^2)^2$ fond à 196°.

A côté de cet alcool en existe un autre, monoatomique et très voisin de l'amyrine (1).

Pour rendre à l'élémi durcie sa consistance molle, on y ajoute, parfois, de la térébenthine. On reconnaît cette fraude en fondant l'élémi suspecte au bain-marie.

La solution alcoolique à 10 p. 100 (dans l'alcool absolu) a une réaction nettement acide au tournesol dans le cas d'addition de térébenthine, alors que la solution d'élémi pure ne donne pas de coloration rouge. Si l'on ajoute de l'eau, la solution d'élémi pure ne donne qu'un trouble laiteux ; si l'élémi contient de la térébenthine, il se sépare des flocons jaune brun.

Enfin, l'élémi pure fondue au bain-marie donne un liquide jaune

(1) Sur la résine élémi (*Bull. Soc. chim.*, II, 1907, p. 1456).

verdâtre, clair, que l'acide sulfurique étendu de 4 parties d'eau colore en rouge éosine (1).

Thus. — C'est le galipot de la térébenthine américaine, ressemblant beaucoup comme aspect à l'élémi. On l'appelle également *scrape*. Les vernis communs préparés avec cette oléo-résine ne font pas épaissir les couleurs au plomb, ce qui la différencie du galipot, ainsi que sa couleur, d'un vert jaunâtre très clair.

Aramy. — Élémi solidifiée de Madagascar. Morceaux volumineux, tendres, blanc ou jaune peu foncé. Comme la thus, l'aramy est soluble dans l'essence de térébenthine et donne des vernis pouvant étendre les couleurs au plomb.

L'essence de térébenthine, l'alcool éthylique, l'alcool amylique, le chloroforme, la benzine et l'éther dissolvent complètement les élémis. L'acétone les dissout également à chaud par une ébullition prolongée, mais on constate à froid un léger dépôt (2).

	Divers auteurs.	Déterminés.
Densité	1,018 à 1.083	1,021
Chiffre de l'acide.... ...	22,2	26,2
Indice de Kottstorfer....	24,5	56

Oliban. — L'oliban est une gomme oléo-résine, plus connue sous le nom d'*encens*, provenant de l'Inde et de l'Afrique ; celui de l'Inde est appelé *oliban mâle* et celui d'Afrique *oliban femelle*. Braconnot a fixé sa composition comme suit :

Partie soluble dans l'alcool............	56
Gomme soluble dans l'eau........................	30,8
Huile essentielle et perte........................	8
Insoluble..	5,2

La résine a des caractères acides. Johnston lui attribue la formule $C^{20}H^{30}O^{3}$. L'huile essentielle bout à 162° ; sa densité est 0,866. Elle contient 10 p. 100 de pinène (3).

Cette essence est dextrogyre. Dans les fractions terpéniques on a caractérisé : α-pinène, camphène, dipentène et *p*-cymène (4).

(1) P. Stœpfel, Deux nouvelles réactions de l'élémi (*Journ. de pharm. et de chim.*, août 1908, p. 116).

(2) Ch. Coffignier, *Premier Congrès d'agronomie coloniale*, 1906.

(3) Wallach et Rendorff, *Ann. chem.*, 1892.

(4) *Bull. sem. Schimmel*, avril 1914.

L'oliban est une substance très peu employée dans les vernis.

Boswelia. — Gomme oléo-résine produite par le *Boswelia serrata* que l'on rencontre dans l'Inde. Elle contient (1) :

	P. 100
Humidité	10-11
Insoluble	4-5
Essence	8-9
Résine	55-57
Gomme	20-23

Caractéristiques de la résine et de la gomme :

Résine.	P. 100	Gomme.	P. 100
Humidité	0.07	Humidité	18,95
Cendres	0,03	Cendres	3.28
Point de fusion	68°	Soluble eau	74.35
Indice d'acide	55,1	Bassorine	7,05
— de saponification	90.2		

III. — BAUMES.

Benjoin. — L'arbre qui produit le benjoin se trouve principalement dans le Siam. Le benjoin, dont l'odeur est aromatique et agréable, fond au-dessous de 100°. La densité varie de 1,063 à 1,092 ; il est complètement soluble dans l'alcool.

Le commerce en fournit deux espèces : le *benjoin de Siam* et le *benjoin de Sumatra.*

D'après Ludy (2), le benjoin de Siam ne contiendrait que de l'acide benzoïque comme acide aromatique. On y trouve un *siarésinotannol* $C^{12}H^{14}O^{3}$, poudre brune, soluble dans l'acide sulfurique (solution rouge brun), et un *benzorésinol.*

La composition du benjoin de Sumatra est la suivante:

	P. 100
Éthers cinnamiques du benzorésinol	5.20
Éthers cinnamiques du résinotannol	64.50
Acide cinnamique	30.30
Vanilline	1.00
Parties ligneuses	12 à 15
Acide benzoïque	Traces

(1) R. PEARSON et P. SINGH, Préparation de térébenthine de résine et de gomme, (*Les matières grasses*, septembre 1919, d'après *India Forest Records* .

(2) *Arch. de pharm.*, 1893, CCXXXI, p. 43, 461, 500.

Quand on traite le benjoin de Siam par la vapeur d'eau, la partie non entraînée est constituée par trois résines que l'on sépare par traitements au carbonate de soude et à l'éther :

Une résine α, soluble dans l'éther, blanche et amorphe ;

Une résine γ, soluble dans le carbonate de soude, rougeâtre et inodore ;

Une résine β, restant comme résidu des deux traitements précédents, poudre jaune.

La résine γ est un mélange des éthers cinnamiques de deux alcools : le *benzorésinol* et le *résinotannol.* On peut les séparer en traitant la solution alcoolique de benjoin par un lait de chaux : par traitement à l'alcool du résidu, on dissout seulement le composé calcique du benzorésinol. Le benzorésinol, $C^{16}H^{26}O^2$, est une poudre blanche, soluble dans les solvants neutres, insoluble dans l'eau. La solution alcoolique étendue laisse déposer des prismes fondant à 274° et brunissant rapidement.

La solution sulfurique est rouge carmin.

Le résinotannol, $C^{18}H^{20}O^4$, est une poudre brun clair, soluble dans l'alcool, l'acétone, l'acide acétique. La solution sulfurique est rouge brun.

Le siarésinotannol est un alcool combiné à l'acide benzoïque. On l'isole du benjoin, en précipitant la solution éthérée par l'éther de pétrole. Les proportions indiquées par Lüdy sont les suivantes :

Acide benzoïque	38,2
Benzorésinol	5,1
Siarésinotannol	56,7

Il y a, en outre, 0,15 p. 100 de vanilline.

L'analyse du produit de l'évaporation de la solution alcoolique de 11 échantillons de benjoin de différentes provenances a donné à T. Cocking et D. Kettlé les résultats consignés dans le tableau ci-dessous (1) :

	Sumatra ordinaire.	Sumatra extra.	Siam larmes	Siam blocs.
Insoluble p. 100 dans l'alcool.	21	4.3	0.5	3.7
Humidité p. 100	7.7	1.6	0.7	1.6
Soluble p. 100 dans l'alcool.	71.14	94.1	98.8	94.7

(1) *Revue de chimie pure et appl.*, mars 1918, d'après *Pharm. Journ.*, 1914, XXXIX, 125.

Indice d'acide	132,4	127	142,4	137,5
— d'éther	65,2	63,2	65,2	65,8
— de saponification	197,6	190,2	207,6	203,3
Acide benzoïque libre p. 100.	7,	1,12	22,34	21,47
— cinnamique libre p. 100.	10,2	17	1,16	2,68
— benzoïque combiné	2,6	1,2	12,41	12,2
— cinnamique combiné	7,3	16,6	3,32	3,1
Acides aromatiques totaux	25,7	35,9	39,23	39,45

Sang-dragon. — On l'utilise surtout comme colorant et il existe à l'extérieur et à l'intérieur des fruits d'un palmier de l'Amérique du Sud, des Canaries et des Indes. Soluble dans l'alcool, bien moins soluble dans l'essence de térébenthine.

Pour son extraction, on gratte, agite et tamise les fruits.

Le sang-dragon a une couleur rouge foncé ou rouge brun.

Le commerce en offre plusieurs sortes : *sang-dragon d'Amérique*, *sang-dragon en bâtons*, *sang-dragon en galettes* et *sang-dragon en olives*.

Herberger a donné, pour le sang-dragon, la composition suivante :

Soluble dans l'éther	90,7
Oxalate de chaux	2,0
Phosphate de chaux	3,7
Acide benzoïque	3,0

La partie soluble dans l'alcool renferme une matière grasse, une résine rouge et une résine acide.

Dietrich a fourni une analyse plus détaillée du sang-dragon de Java et de Sumatra :

	P. 100
Résine rouge (mélange d'éthers)	56,86
Dracoalbane (résine blanche)	2,50
Dracorésène	13,58
Résine insoluble dans l'éther	0,33
Phlobaphènes	0,03
Cendres	8,30
Résidu	18,40

Le *dracorésène* $C^{26}H^{44}O^{2}$ fond à 74° ; sa couleur est jaune. La *dracoalbane* a pour formule $C^{20}H^{40}O^{4}$. La résine rouge contient un *dracorésinotannol* $C^{8}H^{9}O.OH$. L'auteur a donné le nom de *phlobaphènes* à des produits de dédoublement et d'oxydation des tannins.

L'épuisement par l'éther donne une solution qui, réduite de moitié par évaporation, est traitée par deux fois son volume d'alcool. Les flocons qui se précipitent sont purifiés par l'éther et la soude : c'est la dracoalbane.

La faible partie de résine insoluble dans l'éther se dissout dans le chloroforme, l'alcool et l'acide acétique.

La liqueur qui surnage après précipitation de la dracoalbane est évaporée à sec. Le résidu repris à chaud par l'éther de pétrole donne une solution laissant déposer à froid le dracorésène.

La résine rouge est composée de deux éthers : l'éther benzoïque et l'éther benzoylacétique du dracorésinotannol (1).

Accroïdes. — Les gommes accroïdes sont fort employées dans la fabrication des vernis à l'alcool. Elles proviennent d'Australie et on en connaît deux variétés.

Accroide jaune. — Morceaux d'un jaune foncé, plus ou moins volumineux et toujours caverneux.

Elle renferme de 4 à 5 p. 100 d'acides cinnamique et paracoumarique libres ; 71 à 81 p. 100 de *xanthorésinotannol* (combiné aux acides ci-dessus) ; 1 à 2 p. 100 d'éther phénylpropylique de l'acide cinnamique, 80 p. 100 de xanthorésinotannol, de la styracine, de la vanilline et de l'aldéhyde (2).

Dans l'accroïde jaune, il existe également de l'acide benzoïque. Pour l'extraire, on traite la solution alcoolique d'accroïde par l'acide chlorhydrique. La résine précipitée est séparée par filtration et du liquide filtré on retire, par concentration, de l'acide benzoïque cristallisé. Une variété jaune brun a fourni, dans ces conditions, de 1,6 à 7,20 p. 100 d'acide benzoïque (3).

Accroide rouge. — Petits morceaux rouge brun ou poussière. Cette variété, comme la variété jaune d'ailleurs, est sécrétée par plusieurs espèces de *Xanthorrhea*, appartenant à la famille des Libacées de l'Australie. Le *Hastilis tabeana* fournit un baume analogue, vésiculaire et soluble dans l'alcool, dans la proportion de 94 p. 100. La solution alcoolique laisse déposer peu à peu de l'acide

(1) *Arch. de pharm.*, 1896, CCXXXIV, p. 401.
(2) *Arch. de pharm.*, 1896, CCXXXIV, p. 698.
(3) Sur l'acide benzoïque de la résine accroïde (*Journ. de pharm. et de chim.*, II, 1915, p. 291).

benzoïque. La fusion décompose ces deux baumes (1). Hildebrand avait trouvé dans l'accroïde rouge : 1 p. 100 d'acide paracoumarique ; 85 p. 100 d'*érythrorésinotannol* ; 2 p. 100 d'érythrorésinotannol combiné aux acides benzoïque et paracoumarique et 0,6 p. 100 d'aldéhyde paroxybenzoïque (2).

Les accroïdes sont des baumes vendus à très bas prix. Leur solution alcoolique se fait avec un dépôt important d'impuretés.

Rebs a fait connaître une réaction des accroïdes dont la sensibilité permet de reconnaître ces baumes dans des mélanges n'en contenant que 1 p. 100 (3). Après action de l'acide nitrique à chaud, jusqu'à dégagement de vapeurs nitreuses, on reprend la masse refroidie par l'alcool. La solution rouge obtenue ainsi passe au brun foncé et se trouble par addition d'un peu de chlorure de fer. D'après Rebs, cette réaction ne se produirait pas avec les autres résines et serait tout à fait particulière aux accroïdes. Sur une faible quantité du produit examiné, on ajoute : 10 à 15 gouttes d'acide nitrique, 2 centimètres cubes d'alcool et 5 à 20 gouttes d'une solution de chlorure de fer à 5 p. 100.

Styrax. — Le styrax est un baume dont on a signalé jadis beaucoup de variétés : larmes blanches ou rouge brun, à odeur pénétrante. Le styrax liquide, ou *Liquidambar oriental*, est brun foncé et renferme de la styracine, de l'acide cinnamique, du styrol et une résine.

Liquidambar. — Baume liquide, produit par un arbre de la Louisiane et du Mexique. Blanc, mou, parfumé et soluble dans l'alcool.

Il contient du styrolène, de l'acide cinnamique, de la styracine (cinnamate de cinnyle) et de la myroxocarpine (principe cristallisé, non azoté, ne se combinant ni aux acides ni aux alcalis).

Résines synthétiques.

On sait que beaucoup de réactions de la chimie organique conduisent à la formation de corps résineux, considérés comme impuretés, qui ont toujours été fort peu étudiés.

(1) ANDÈS, Résine rouge accroïde (*Journ. de pharm. et de chim.*, I, 1910, p. 461).
(2) *Arch. de pharm.*, 1896, CCXXXIV, p 698.
(3) Une nouvelle réaction de la gomme accroïde (*Lack und Farben Indust.*, 1908, n° 11).

Il y a quelques années, des produits nouveaux, appelés *résines synthétiques*, ont été offerts aux fabricants de vernis, sàns grand succès d'aillleurs, mais ayant donné des résultats intéressants dans l'industrie des matières plastiques et des isolants. On a publié des articles originaux et des monographies ; on a pris un nombre considérable de brevets sur la question aujourd'hui en pleine étude industrielle (1).

Wurtz a signalé l'obtention de résines brunes et blondes en distillant l'aldol $CH^3 - CHOH - CH^2 - CHO$. Ces résines paraissent être le résultat de la condensation de plusieurs molécules d'aldol.

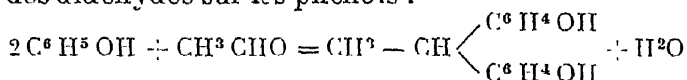
En traitant l'essence d'anis par l'acide nitrique, on obtient une résine jaune fondant à 100°.

Dans les mêmes conditions, l'eugénol conduit au même résultat.

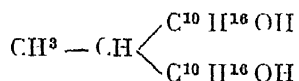
On pourrait encore citer beaucoup d'autres réactions du même genre.

Les produits industriels peuvent être rangés dans quatre classes différentes.

Résines des composés a fonction phénolique. — Ce sont les résines qui ont été le plus étudiées. Tous les procédés préconisés sont basés sur les travaux de Baeyer et de ses élèves, relatifs à l'action des aldéhydes sur les phénols :

$$2\,C^6H^5OH + CH^3CHO = CH^3 - CH\begin{cases} C^6H^4OH \\ C^6H^4OH \end{cases} + H^2O$$

donnant naissance à l'éthylidène diphénol. La réaction a lieu en présence d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique.

Si on remplace le phénol par de l'α-naphtol, on obtient l'éthylidène dinaphtol :

$$CH^3 - CH\begin{cases} C^{10}H^{16}OH \\ C^{10}H^{16}OH \end{cases}$$

Michael a fait réagir, dans les mêmes conditions, la résorcine et l'aldéhyde benzoïque et préparé ainsi une résine incolore, soluble dans l'éther, le benzène et l'alcool ; point de fusion 330° (2).

(1) L. Grognot, Les résines synthétiques (*Revue de chimie pure et appl.*, 1907, p. 49) et Ch. Coffignier, Les résines synthétiques (*Revue de chimie indust.*, août 1917, p. 201).
(2) Dictionnaire de Wurtz, 2e suppl., p. 161.

C'est en 1903 que Blumer a pris un des premiers brevets sur les résines phénoliques (1). L'agent de condensation est un acide organique. On commence par chauffer dans une chaudière garnie de plomb :

	Kilos.
Aldéhyde formique à 40 p. 100	150
Acide tartrique	155

On ajoute ensuite lentement 195 kilogrammes de phénol et on laisse la réaction se continuer à chaud. Quand elle est terminée, on sépare une masse huileuse surnageante, qu'on lave à l'eau chaude ammoniacale et coule ensuite dans l'eau froide.

Le brevet allemand de Blumer spécifie qu'après addition de phénol il faut porter à l'ébullition et qu'il est avantageux de laver à l'eau bouillante avant de laver à l'eau ammoniacale. La résine ainsi obtenue ressemble à la gomme-laque ; elle se dissout dans l'alcool, l'éther et l'acétone. Le benzène et l'essence de térébenthine ne la dissolvent pas. Composition élémentaire : C = 76,40 ; H = 6,25 ; O = 17.37. Eau : 0,48 p. 100.

Avec l'α-naphtol au lieu du phénol, la résine obtenue est rouge et durcit rapidement (2).

En condensant l'aldéhyde formique et le phénol dans le vide, M. de Laire obtient un alcool-phénol qui est transformé en résine par chauffage dans le vide, en présence d'un agent de condensation acide ou basique :

	a	*b*
Aldéhyde formique à 40 p. 100	5 à 10 p.	10 p.
Phénol	10 p.	
Acide chlorhydrique à 15 p. 100	10 p.	
Crésol brut		10 p.
Soude caustique à 10 p. 100		6 p. 1/2

La résine de saligénine est jaune clair, vitreuse, fond au-dessus de 110° et est insoluble dans l'alcool.

La résine de l'alcool du *p*-crésol est transparente et insoluble dans l'alcool.

(1) Brevet français 329 992.
(2) D. R. P., 172 877, 1906.

La résine de l'alcool *p*-oxybenzylique est presque incolore, fond à 115°, est insoluble dans l'alcool.

Comme dans le procédé Blumer, ces résines doivent être lavées à fond (1).

Pour modérer la réaction trop vive qui se produit parfois, on a proposé d'ajouter un corps volatil (2).

	Kilos
Phénol	50
Aldéhyde formique à 40 p. 100	40
Acide chlorhydrique étendu	40
Benzol	20

Helin emploie l'aniline comme agent de condensation (3) :

	a	*b*
Phénol	190 p.	»
Aldéhyde formique à 40 p. 100	150 p.	150 p.
Aniline	95 p.	95 p.
β-naphtol		200 p.

On fait dissoudre le phénol ou le naphtol dans l'aldéhyde formique, on chauffe, ajoute l'aniline et continue de chauffer jusqu'à formation d'un produit résineux insoluble qui est encore chauffé après séparation.

La société Baeyer emploie l'orthocrésol (4) :

Orthocrésol	100 p.
Aldéhyde formique à 40 p. 100	70 p.
Acide chlorhydrique	5 p.
Eau	60 p.

L'opération se fait à 100°. La résine bien lavée est jaune clair ou brun clair, fond entre 110 et 128°, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, le chloroforme, etc., et insoluble dans l'huile de lin et l'essence de térébenthine. Offerte dans le commerce sous le nom de *Métakaline*, comme substitut de la gomme-laque.

La Compagnie générale d'électricité utilise le chlorure de zinc comme agent de condensation (5) :

	Kilos.
Phénol	150
Aldéhyde formique à 40 p. 100	120
Chlorure de zinc	15

(1) Brevets français 350 180, 1904, et 361 539, 1905.
(2) Produits chimiques de Croissy. Brevet français 392 978, 1907.
(3) Brevet français 392 395, 1909.
(4) Brevet français 384 425, 1908.
(5) Brevet français 406 686, 1910.

L'huile blanchâtre obtenue est coulée dans l'eau, traitée par un acide et chauffée à 160°.

Knoll emploie le chlorure de fer :

	Parties.
Phénol	1.000
Aldéhyde formique à 40 p. 100	800
Chlorure de fer	25

L'huile formée en chauffant au bain-marie est enlevée par l'éther qu'on élimine ensuite par distillation.

Backland a beaucoup étudié la question des résines synthétiques qu'il prépare dans un appareil spécial, en partant du phénol, mais en se servant d'un agent de condensation alcalin. Des variantes dans le mode opératoire permettent d'obtenir un produit fluide, visqueux ou solide, un produit intermédiaire et enfin un produit dur, très isolant, que les réactifs n'attaquent pas et dont la densité est comprise entre 1,250 et 1,260.

Le produit liquide appliqué sur carton se transforme, dans l'appareil de Backland, à 160°, sous 4 à 7 atmosphères, en un enduit ressemblant à la laque de Chine (1).

Quand l'agent de condensation est un acide et qu'il y a un excès de phénol, il se produit une résine friable, nommée *novolaque*, qui, chauffée sous pression avec de l'aldhyde formique, donne de la bakélite (2).

Les brevets américains de Backland sont fort nombreux : usage d'un excès d'alcali précipité ensuite par un sel d'aluminium ; emploi de l'hexaméthylène tétramine et de son chlorhydrate. Malgré ces nombreuses modifications, la société qui exploite les procédés Backland a signalé que les résines ainsi préparées donnaient des vernis troubles et visqueux ; pour remédier à cet inconvénient, elle préconise l'emploi de dissolvants composés de mélanges d'alcools ou d'acétone avec le benzène ou le toluène (3).

L'emploi de l'hexaméthylène tétramine a été signalé également

(1) Bakélite, nouvelle résine synthétique (*Journ. de pharm. et de chim.*, II, 1909, p. 80).

(2) Résines solubles et fusibles provenant de la condensation du phénol et de l'aldéhyde formique (*Bull. Soc. chim.*, II, 1910, p. 480).

(3) *Les matières grasses*, mars 1917.

par Redman, Weith et Broch (1), et Redman a préconisé les proportions ci-dessous (2) :

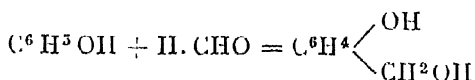
	Parties.
Phénol	103
Hexaméthylène tétramine	14

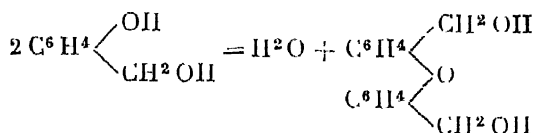
avec assez d'eau. On chauffe au début ; quand la réaction est en route, elle fait monter seule la température à 180°, température maintenue ensuite par chauffage jusqu'à élimination totale de l'ammoniaque. Sur le produit obtenu, on recommence le même traitement, dans le but de le durcir.

M. Hutin a consacré plusieurs études à la bakélite et expose ainsi ses idées :

Quand on opère sans agent de condensation, on obtient un corps liquide, la *novolac*.

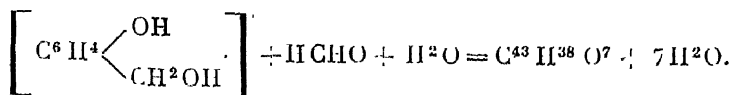
Il se forme d'abord de la saligénine, phénol-alcool :

$$C^6H^5OH + H.CHO = C^6H^4\begin{cases}OH\\CH^2OH\end{cases}$$

donnant, par déshydratation, un anhydride, la *salirétine* :

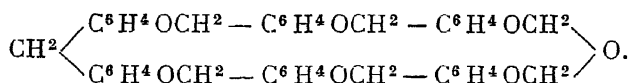
$$2\,C^6H^4\begin{cases}OH\\CH^2OH\end{cases} = H^2O + \begin{matrix}C^6H^4\begin{cases}CH^2OH\\ \end{cases}\\ \quad\quad >O\\ C^6H^4\begin{cases} \\ CH^2OH\end{cases}\end{matrix}$$

Si on opère avec un agent de condensation, la déshydratation a lieu entre *trois* molécules et il se forme de la bakélite A (3).

L'agent de condensation alcalin est moins dangereux que l'agent acide.

Quant à la bakélite C, elle se produirait par l'action de l'aldéhyde formique sur la saligénine (4) :

$$\left[C^6H^4\begin{cases}OH\\CH^2OH\end{cases}\right] + HCHO + H^2O = C^{43}H^{38}O^7 + 7H^2O.$$

(1) *Bull. Soc. chim.*, II, 1915, p. 55.
(2) *Les matières grasses*, mars 1917.
(3) A. Hutin, La bakélite et corps de même ordre (*La Nature*, 16 novembre 1918).
(4) Les produits de condensation des phénols et des aldéhydes (*Moniteur scientifique*, octobre 1918).

La formule développée de la bakélite C serait :

$$CH^2 \langle \begin{matrix} C^6H^4OCH^2 - C^6H^4OCH^2 - C^6H^4OCH^2 \\ C^6H^4OCH^2 - C^6H^4OCH^2 - C^6H^4OCH^2 \end{matrix} \rangle O.$$

L'appareil employé par Backland est une des points originaux de son procédé. Le chauffage sous pression empêche l'aldéhyde formique de quitter la masse.

L'appareil est chauffé dans un autoclave ; la pression à l'intérieur de l'appareil varie entre 4 et 8 kilogrammes (1).

Le brevet français (nº 386 127 — 1908) revendique divers catalyseurs :

	a	b	c
Phénol	50	50	50
Formol à 40 p. 100	35 à 70	35 à 70	15 à 70
Ammoniaque à 22º B.	1 à 10	»	»
Aniline	»	1 à 7	»
Soude caustique	»	»	0,5 à 6

L. Berend a fait connaître un procédé permettant d'utiliser les chutes de bakélite. On chauffe à l'autoclave, trois heures à 250º :

	Parties.
Bakélite C	100
Colophane	150
Sel ammoniac	10

La masse obtenue est soluble dans un mélange de benzène et d'alcool.

La bakélite C, traitée par l'eau de brome, se transforme en un corps fusible et soluble dans beaucoup de dissolvants. Le produit soluble ne contient pas de brome (2).

Van Voorhont utilise aussi la potasse comme catalyseur, en employant un mélange de crésol et phénol. Après départ de la plus grande partie de l'eau, il ajoute 20 p. 100 d'alcool (en volume), en distille la moitié et coule la masse obtenue dans des moules qui sont chauffés pendant trente heures, en allant progressivement de 60º à 120º (3).

(1) *Journ. of the Soc. chem. indust.*, septembre 1917, p. 969. Pat. 1 072, 5 mars 1916.
(2) A. Hutin, Une nouvelle réaction de la bakite (*Revue de chim. indust.*, août 1918).
(3) *Les matières grasses*, août 1918.

Steimetz emploie le chlorophénol :

Chlorophénol......	136 parties.
Aldéhyde formique à 40 p. 100.	75 à 100 parties.
Hexaméthylène tétramine.	5 à 10 p. 100.

On chauffe le tout (1).

Tarasoff condense en présence d'huiles sulfonées, de pétrole ou de résines (2).

Voici quelques proportions indiquées (3) :

	Parties.
1° Phénol............................	200
Aldéhyde formique à 40 p. 100....	130
Huile de ricin sulfonée....	50
Eau acidulée.........	200

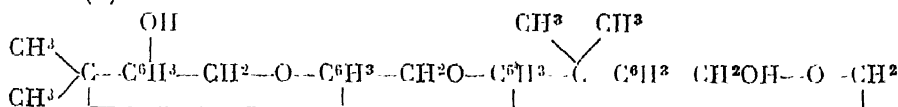
	Parties.
2° Phénol brut........	200
Essence de térébenthine russe.....................	100
Acides sulfonés du pétrole........	100
Aldéhyde formique à 40 p. 100....................	260

	Parties.
3° Phénol brut.............	100
Goudron de bois ou de houille......	100
Réactif de Twitchell......	50
Aldéhyde formique à 40 p. 100	115 à 125

L. Birend a fait remarquer qu'avec un mélange de *m*-crésol et de *p*-crésol, en proportion telle qu'il contienne assez de crésols correspondant à la quantité de *m*-crésol seul nécessaire, la vitesse de la réaction était cinq fois plus grande qu'avec l'ortho ou le paracrésol.

La résine obtenue est claire et constitue une gomme-laque artificielle (4).

En opérant la condensation du phénol et de la formaldéhyde en présence d'acétone, M. A. Beatty obtient un produit ayant la formule (5) :

$$\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix}\!\!>\!C-\underset{}{C^6H^3}(OH)-CH^2-O-C^6H^3-CH^2O-C^6H^3-C(CH^3)(CH^3)-C^6H^3-CH^2OH-O-CH^2$$

(1) *Les matières grasses*, juillet 1918.
(2) Brevet américain 1235 507, juillet 1917.
(3) *Les matières grasses*, septembre 1918.
(4) *Les matières grasses*, septembre 1918.
(5) *Les matières grasses*, janvier 1919.

Il laisse agir le mélange suivant, à 40° :

	Parties.
Phénol	840
Acétone	175
Acide chlorhydrique (D = 1.20)	84

Les cristaux obtenus sont lavés à l'acide acétique faible. On en fait dissoudre 228 parties dans 60 parties d'aldéhyde formique à 40 p. 100 et on ajoute environ 1 p. 100 de soude. On maintient à 100°. En laissant reposer, on peut séparer la couche inférieure, gommeuse, qui est lavée à l'eau et séchée dans le vide à 50°. La masse séchée et chauffée se transforme en une résine incolore ou brun foncé (selon l'agent de condensation employé). La solution alcaline, précipitée par un acide, donne une résine soluble dans l'alcool, l'acétone, l'acétate d'amyle, le tétrachlorure de carbone, insoluble dans l'huile de lin et l'essence de térébenthine. Chauffée à 100-150°, elle se transforme en une résine qui conviendrait pour la fabrication des vernis.

Quelques sels des métaux lourds sont des catalyseurs actifs, d'après Kheifetz et Warchawsky qui ont signalé, en particulier, le bichlorure de mercure, l'acétate de plomb et le sulfate de cuivre (1).

	Parties.
Phénol	500
Aldéhyde formique à 40 p. 100	500
Sel de métal lourd	10 à 20

En chauffant à 90°, il se forme une résine hydratée qui surnage la solution.

M. Dior, faisant remarquer la très grande difficulté qu'il y a à faire disparaître les dernières parties des catalyseurs minéraux, a eu l'idée originale d'employer comme catalyseurs les sels ammoniacaux d'acides organiques. Déjà Backland avait utilisé l'ammoniaque. M. Dior emploie encore, comme catalyseurs particuliers, le bicarbonate d'ammoniaque et le salicylate d'ammoniaque.

Le procédé Dior conduit à des résines solubles dans l'alcool que l'on peut transformer en résines insolubles par chauffage (2).

(1) Brevet français 494 699, 1919.
(2) Brevet français 121 780, 1920.

En condensant le phénol et le furfurol, Backeland et Dehu ont préparé des résines insolubles, avec les acides halogénés ou leurs sels comme catalyseurs ; avec l'ammoniaque ou les carbonates alcalins, les résines obtenues sont solubles (1).

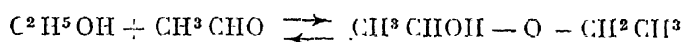
L'électrolyse d'un mélange de phénols et d'aldéhydes donne des résines. On peut remplacer les aldéhydes par des corps susceptibles d'en fournir. Quand on électrolyse un mélange de phénol, de formaldéhyde et d'acide acétique, il se dépose une résine à l'anode ; on l'enlève facilement.

En réglant l'intensité du courant, la concentration et la température, on obtient des résines à différents stades (2).

Résines d'éthers. — Quand on chauffe le cinnamate d'allyle au-dessous de sa température de décomposition, il se produit une résine insoluble au sein de la partie liquide (3).

Les éthers cycliques particuliers résultant de l'action des aldéhydes sur les alcools aliphatiques sont chauffés à 80° avec des phénols. L'alcool est régénéré et il se forme un produit huileux qui, après lavage à l'eau, est transformé en résine par chauffage à 150° (4).

A propos de cette réaction, rappelons qu'Ostromylenski a obtenu un oxyéther oxyde, en chauffant l'alcool et l'aldéhyde en présence d'un catalyseur (5).

$$C^2H^5OH + CH^3CHO \rightleftarrows CH^3CHOH - O - CH^2CH^3$$

Résines d'hydrocarbures. — Le pinène de l'essence de térébenthine a été transformé en résine par Orlof, en versant de l'acide sulfurique, puis de l'aldéhyde formique dans l'essence de térébenthine.

	Kilos.
Essence de térébenthine	100
Acide sulfurique 66°	200
Aldéhyde formique à 40 p. 100	55

On maintient douze heures à 40°, puis on neutralise à l'ammo-

(1) *Les matières grasses*, avril 1920.
(2) Brevet anglais 130 608, 1919.
(3) Analyse de brevets français (*Moniteur scientifique*, 1906).
(4) Produits chimiques de Croissy, (D. R. P. 210 012, 1909).
(5) *Bull. Soc. chim.*, II, 1917, p. 24.

niaque. La résine surnageante est séparée du sulfate d'ammoniaque, bouillie avec de l'eau ammoniacale, lavée et séchée à 80°.

100 kilogrammes d'essence de térébenthine donnent de 80 à 85 kilogrammes de résine que l'on peut rendre insoluble par chauffage à 290° (1).

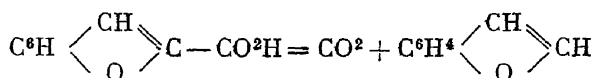
En partant du naphtalène, la *Badische Anilin* obtient des résines très pâles et très transparentes, solubles dans le benzène, mais insolubles dans l'alcool, l'huile de lin et l'essence de térébenthine.

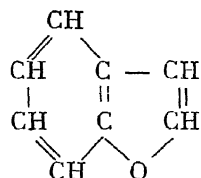
A une dissolution de naphtalène dans le chloroforme (100 parties de naphtalène pour 400 à 600 parties de chloroforme), on ajoute 50 à 60 parties d'aldéhyde formique, puis, en agitant, 200 parties d'acide sulfurique à 97 p. 100. L'opération se fait entre 50° et 60° et l'appareil employé est muni d'un réfrigérant à reflux pour éviter les pertes de chloroforme.

La condensation terminée, on ajoute de l'eau et on récupère le chloroforme par distillation. Le résidu lavé à l'eau acide, puis à l'eau pure, est broyé humide et dissous dans le chlorobenzol. Cette solution évaporée donne un produit sec que l'on chauffe à 200°, jusqu'à l'obtention d'une masse vitreuse (2).

RÉSINES DE COUMARONE. — La coumarone peut donner des résines.

Quand on chauffe l'acide coumarilique avec de la chaux, il se produit de la coumarone.

$$C^6H \left\langle \begin{matrix} CH \\ O \end{matrix} \right\rangle C - CO^2H = CO^2 + C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CH \\ O \end{matrix} \right\rangle CH$$

On a rattaché la coumarone au groupe du furfurane :

```
       CH
      //  \
    CH     C — CH
    |      ||   ||
    CH     C    CH
      \\  / \  /
       CH    O
```

L'acide coumarilique est alors considéré comme de l'acide benzofurfurane carbonique et la coumarone du benzofurfurane.

(1) Sur la préparation des résines au moyen de l'essence de térébenthine (*Bull. Soc. chim.*, II, 1910, p. 223, et D. R. P. 191 011).
(2) Brevet américain 898 307, 1908 et D. R. P. 16 245, 1910.

La coumarone se trouve dans les huiles de goudron de houille bouillant entre 168° et 175°. On prend celles passant entre 160° et 180° ; traitées par l'acide picrique, elles donnent un picrate de coumarone qui est décomposé par un alcali étendu (1).

La coumarone est plus dense que l'eau ; elle ne se dissout ni dans les alcalis ni dans l'eau ; elle est soluble dans le chloroforme. C'est un liquide bouillant entre 168°,5 et 169°,5, facilement entraînable par la vapeur d'eau.

Fittig et Ebert l'ont transformée en une résine colorée, en la traitant par l'acide sulfurique concentré. La résine est de même constitution que la coumarone.

Les huiles de goudron agitées avec de l'acide sulfurique concentré, lavées à l'eau et à l'eau alcaline, après séparation de l'acide, laissent un résidu qui est la paracoumarone.

La résine de coumarone a été préparée en Allemagne, pendant la guerre, pour remplacer la gomme-laque.

Les huiles de goudron choisies étaient rectifiées puis traitées par l'acide sulfurique concentré, qui précipite les résines acides. Le liquide neutralisé était distillé et donnait un résidu renfermant de la résine de coumarone, des résines acides, des dérivés anthracéniques et du brai. Par un nouveau traitement, on obtenait une résine de coumarone plus neutre et plus pure. Ces divers traitements conduisaient à des résines dont la couleur partait du jaune clair pour arriver au brun plus ou moins foncé, résines solubles dans le benzène, le solvent-naphta et le white-spirit (2).

Les résines de coumarone sont constituées surtout par des mélanges de paracoumarone et de paraindène (l'indène est le carbure correspondant à la coumarone). Le paraindène s'oxyde facilement à l'air.

Le point de ramollissement des différentes résines de coumarone permet de les classer ainsi :

> 50°	Résine dure, cassante.
40-50°	— —
20-40°	— moyenne.

(1) D. R. P. 53792, 1890.
(2) La résine de coumarone (*L'Industrie chimique*, octobre 1917).

Margusson a essayé de séparer les constituants des types nombreux de résines de coumarone, en traitant 3 grammes de résine par 15 centimètres cubes d'éther, puis 45 centimètres cubes d'alcool à 96°. Après agitation et immersion dans l'eau glacée pendant une heure, on sépare un insoluble qui est de 47 à 48 p. 100 pour les résines très dures et peu colorées, de 56 à 58 p. 100 pour les résines dures et de 55 à 67 p. 100 pour les résines moyennes. Avec les résines visqueuses et fluides, l'insoluble varie de 73 à 84 p. 100.

Les résines solubles dans l'acétone et insolubles dans l'alcool-éther représentent de 5 à 7 p. 100 pour les qualités fluides ; de 15 à 30 p. 100 pour les qualités molles ; de 32 à 34 p. 100 pour les qualités moyennes; de 42 à 44 p. 100 pour les qualités dures et de 52 à 53 p. 100 pour les qualités très dures (1).

L'Allemagne produisait 6 000 tonnes de résines de coumarone avant 1914 ; en 1917, cette production était passée à 11 000 tonnes, en plus de trente qualités différentes.

Pendant le séchage des solutions, qui ne peuvent renfermer qu'une petite quantité de white-spirit, le paraindène s'oxyde et la coumarone se change en un polymère peu solide et peu élastique. C'est pourquoi il convient d'ajouter des huiles ou des vernis gras.

Les résines commerciales contiennent des portions huileuses et des corps minéraux avec deux résines : une fondant à 107-108°, provenant de la polymérisation de la coumarone par l'acide sulfurique à 80 p. 100 et une résine isomère fondant à 230-240°, que l'on peut obtenir en polymérisant l'indène par l'acide sulfurique à 75 p. 100.

La polymérisation du phénylxyléthane, du styrolène, etc., que l'on rencontre dans les huiles de houille matières premières, donne des produits visqueux ; l'indène donne également un isopolymère fondant à basse température.

La condensation sulfurique est donc encore à étudier. En présence de certains sels métalliques, on a pu préparer une résine blonde fondant à 160° (2).

Résines diverses. — G. Cohn a proposé de remplacer les phé-

(1) Les résines de coumarone techniques (*Les matières grasses*, janvier 1920, d'après *The oil colour Trades Journ.*).

(2) Les résines de la coumarone technique (*Chim. et indust.*, décembre 1919, d'après *Chem. Zeit*, 1919).

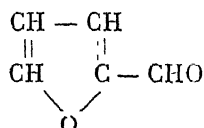
nols par les acides aryloxyacétiques, en utilisant un acide minéral comme agent de condensation (1) :

	1	2
Acide phénoxyacétique.................	5 p.	5 p.
Aldéhyde formique à 40 p. 100.........	5 p.	
Formaldéhyde........................		3 p.
Acide chlorhydrique..................	2 p.	5 p.

L'opération se fait au bain-marie et dure quatre à cinq heures. On chasse l'acide et lave à l'eau chaude. Le mélange n° 1 donne 130 parties de résine pour 100 parties d'acide.

La résine est soluble dans l'acétone, le terpinéol, l'alcool amylique. Le mélange n° 2 donne une résine blanche, fondant au-dessus de 270° et insoluble dans les solvants ci-dessus.

M. Meunier part du furfural :

```
CH — CH
||    ||
CH    C — CHO
  \  /
   O
```

composé aldéhydique formé pendant le traitement de la sciure de bois (2).

Dans un appareil muni d'un réfrigérant à reflux et contenant une lessive de soude portée à l'ébullition, on ajoute lentement un mélange d'acétone et de furfural.

On met environ trois quarts d'heure pour faire cette introduction, puis on continue l'ébullition pendant un quart d'heure.

Soude..............................	1	partie en poids.
Eau................................	2,5	—
Mélange d'acétone et de furfural.......	1	—

La résine recueillie est lavée à l'eau chlorhydrique et séchée. C'est une résine jaune, soluble dans l'acétone et dans un mélange de 23 volumes de furfural et 77 volumes d'alcool à 95°. Rendement : 140 à 150 kilogrammes de résine pour 100 kilogrammes de furfural. En opérant le traitement à froid, lavant la masse épaisse ainsi obtenue et la chauffant quatre heures à l'autoclave sous 6 à 8 kilos

(1) Acides résiniques et synthétiques (*Les matières grasses*, septembre 1917).
(2) Brevet français 472 384, 1914.

de pression, on obtient une résine plus dure et plus transparente.

En chauffant trois heures en vase clos, à 140-150°, un mélange à volumes égaux de furfural et d'aniline, on peut préparer une résine noire soluble dans l'alcool et le benzène. L'auteur a également préparé une résine synthétique à base de furfuramide :

Furfural..........................	1	partie en	volume.
Ammoniaque aqueuse...............	3	—	—
(50 à 80 gr. de NH^3 par litre)			

La furfuramide insoluble formée est chauffée humide, en vase clos, à 120-140°, pendant trois heures. Il se forme une résine brun clair, soluble dans le benzène.

Si, au lieu d'ammoniaque, on emploie du sulfhydrate d'ammoniaque, la résine obtenue est noire, également soluble dans le benzène, mais d'odeur désagréable.

On peut remplacer l'ammoniaque par des amines grasses.

M. Duchemin place une série de barboteurs contenant du carbonate de soude entre la cornue et le refrigérant des appareils à distillation du bois. Quand tout l'acide carbonique est parti, il se dépose, au sein d'une solution acide, une masse plastique noire qui, recueillie et lavée, se transforme en résine par chauffage à 200° (1).

L'emploi des factices a été breveté par Turcat et Nuth. Le brevet est une étude complète.

Un factice d'huile de lin, préparé en traitant 100 parties d'huile par 30 parties de chlorure de soufre, est chauffé à 135° avec le double de son poids d'aniline. Le factice se dissout peu à peu ; on chauffe encore pendant trois heures et on verse cette solution dans l'alcool. Il se précipite un corps jaune, visqueux, donnant une masse molle, après lavage et séchage au bain-marie. Cette masse, soluble dans l'essence de térébenthine, le benzène et l'éther, pourrait convenir pour la préparation des vernis au four. Chauffée pendant dix heures à 140°, elle se convertit en une masse solide, brun foncé et insoluble dans les solvants cités. Vulcanisée par chauffage à 135° avec 15 p. 100 de fleur de soufre, elle se transforme en une substance peu soluble, solide, brun foncé.

On peut aussi vulcaniser le produit par simple chauffage.

(1) La synthèse industrielle des résines (*La Nature*, II, 1910, p. 191).

Le brevet donne une liste de tous les produits obtenus, bruts, chauffés et vulcanisés, en partant de différentes amines. Les résines sont le résultat de la substitution de résidus d'amines au chlore faiblement lié des factices (1).

Mac Coy condense les factices avec du phénol. Il durcit le produit obtenu en chauffant sous pression, en présence de formol (2).

Dans les résidus de raffinage de l'huile brute de coton, une oxydation en milieu alcalin permet d'insolubiliser les substances non grasses. Par traitement aux acides, le précipité peut être transformé en une résine ressemblant à la gomme-laque (3).

Un produit résineux s'obtient en chauffant un mélange de phénol, de caséine et d'alcali et en ajoutant de l'aldéhyde formique (4).

La solution aqueuse de guanidine $NH = C \begin{matrix} \diagup NH^2 \\ \diagdown NH^2 \end{matrix}$ produit d'oxydation de la gélatine par le permanganate de chaux ou de baryum, donne une masse résineuse quand on la traite par l'aldéhyde formique (5).

Bottler a donné des renseignements sur l'importance prise par l'industrie des résines synthétiques en Allemagne.

Les procédés brevetés des usines Albert à Amoenberg, permettent de préparer des produits vendus sous le nom d'*albertols*. Ce sont des résines phénoliques. Les qualités dures fondent entre 120° et 160° ; les qualités très dures entre 180° et 260°. Elles se dissolvent dans l'huile de lin en chauffant entre 280° et 310°. Ces solutions additionnées de solvants volatils et de siccatifs constituent des vernis donnant des pellicules brillantes et unies, résistant à l'eau froide, à l'eau chaude et à la vapeur sèche.

Les albertols huileux, allant du jaune foncé au brun rouge, sont brillants et transparents, solubles dans les solvants chlorés et le benzène, mais insolubles dans l'alcool et le white-spirit (6).

(1) Procédé de préparation de produits élastiques et de succédanés de laques naturelles. Brevet français 404 357, 1909.
(2) *Les matières grasses*, juillet 1917.
(3) D. R. P. 220 582, 1909.
(4) Brevet américain 1 040 850.
(5) *Mois scientifique*, 1903, p. 647.
(6) Résines artif. (*Les matières grasses*, déc. 1917, d'ap. *Kunstoffe Chem. Abstract.*).

CHAPITRE II

DURCISSEMENT DES RÉSINES. — GOMMES SOLUBLES

Durcissement des résines. — Il y a un intérêt technique à augmenter la dureté de certaines résines et on doit à Schall d'importants travaux sur cette question. Les acides résiniques peuvent donner, avec les alcools, les phénols, etc., de véritables éthers plus durs que la résine d'où ils proviennent. Mais comme il se forme aussi des produits mous, il faut les séparer soit par distillation dans le vide, soit par traitement aux alcools étendus, soit par entraînement dans un gaz inerte.

La méthode s'applique bien à la colophane. On la chauffe et ajoute lentement 10 p. 100 de glycérine, en continuant à chauffer tant qu'il se dégage de la vapeur d'eau. Les parties molles peuvent être chassées par distillation et il reste une résine très dure.

L'auteur opère également dans le vide et remplace la glycérine par du phénol. L'éthérification se produit plus rapidement. Les corps mous sont éliminés par entraînement dans un gaz inerte, en présence d'un peu de benzène (1).

Zimmer obtient le durcissement en transformant les acides résiniques en sels, surtout en résinate de calcium, par l'action de la chaux ou du carbonate de chaux sur la résine fondue (2) :

	Kilos.
Colophane	100
Chaux	9 à 11

(1) Brevet français 164 486, 1884 et certificats d'addition 1886 et 1890.
(2) Brevet français 162 098, 1884 et certificat d'addition 1885.

Bauner opère dans un vide partiel et emploie (1) :

	kilos.
Colophane	160
Chaux	10
Soufre	10

C'est une bien petite modification du brevet Zimmer. Max Bottler a publié une étude sur les résines durcies obtenues en transformant les acides résiniques en sels (2). Pour la colophane, c'est la chaux qui conduit aux meilleurs résultats, à condition qu'elle ne contienne pas de carbonate, de silice et de fer. On a donné à cette chaux pure le nom de *poudre à durcir*. Une bonne chaux de marbre convient tout aussi bien. La meilleure température d'adjonction serait 180° à 200° (nous considérons cette température comme trop basse). Avec 5 p. 100 seulement, on élève déjà le point de fusion de 50°. La proportion de 10 p. 100 permet une neutralisation à peu près complète de l'acidité de la colophane. Nous donnerons plus loin des précisions à ce sujet.

Le durcissement de la gomme dammar s'obtient avec une proportion de chaux variant de 2 à 5 p. 100.

L'acidité de la kauri et de la manille est diminuée par addition de 2 à 3 p. 100. On peut ainsi diminuer l'acidité de la plupart des copals.

Nous verrons employer l'alumine pour saturer l'acidité des copals et permettre d'obtenir des vernis durs et mats. La manille se prête bien à ce traitement.

Gentich fond la résine à 200° et ajoute peu à peu un oxyde métallique en suspension dans l'eau.

Melville a breveté le durcissement au zinc, en incorporant à la colophane fondue, portée à 185°, 2,5 à 25 p. 100 d'oxyde de zinc. Bottler a critiqué les proportions indiquées et a ajouté que 4 à 5 p. 100 sont une proportion bien suffisante. C'est également notre avis. De plus, l'introduction de l'oxyde de zinc dans la colophane fondue est une opération délicate alors qu'elle se fait aisément,

(1) Brevet français 188 227, 1888.

(2) Sur les résines durcies (*Moniteur scientifique*, 1913, p. 170, d'après *Chemische Revue*).

selon une vieille méthode bien connue des fabricants, dans le vernis à peu près terminé.

Quant aux éthers résiniques, on les obtient par divers procédés qui sont des modifications de la méthode Schaal à la glycérine.

En Allemagne, on prépare industriellement, depuis de nombreuses années, des éthers de divers copals, auxquels on ajoute même parfois des siccatifs. On leur a donné les noms commerciaux de *gomme-éther*, *éther*, *esther*, *électronor-éther*, *gomme-pâte*, *éther-bronze*, etc.

Ce sont des mélanges de résines durcies, d'éthers de résines ou de copals fondus (1).

Les mélanges contiennent quelquefois de l'huile et les industriels qui préparent ces produits fournissent toutes les indications nécessaires sur le mode d'emploi et sur les solubilités.

On peut donc préparer facilement des vernis à l'aide de ces mélanges. Mais il est bien certain qu'ils ne peuvent intéresser les fabricants de vernis capables de préparer eux-mêmes des corps analogues avec des matières premières *connues*. Mais ils trouvent un débouché chez les industriels qui, n'ayant qu'une installation rudimentaire, paraissent monter ainsi facilement une fabrication de vernis.

Des usines importantes, en Angleterre et en Amérique, offrent maintenant toute une série de ces préparations particulières.

C'est, en quelque sorte, un industriel français qui a donné l'idée de créer ce genre d'industrie en essayant, il y a fort longtemps, d'offrir des *vernis concentrés*.

La gomme était rendue soluble par fusion et additionnée d'huile. Le mélange, ayant la consistance d'un sirop ou de la cire, était coulé dans des récipients. Au moment de préparer un vernis, on chauffait 1 kilogramme de pâte et on y ajoutait 1^{kil},150 d'essence de térébenthine (2).

Dans un autre ordre d'idées, on a essayé de durcir les gommes naturelles par des traitements variés. C'est ainsi qu'Élie

(1) Sur les éthers pour vernis et leur emploi (*Moniteur scientifique*, 1913, p. 174, d'après *Chemische Revue*).
(2) Guittet. Brevet français, 115 658, 1876.

a traité certaines résines par le chlore pour leur donner la propriété de se laisser polir comme la gomme-laque (1).

Ludwig prétend arriver au même résultat par addition à la manille d'acides gras de l'huile de lin ou de l'huile de Chine.

56 kilogrammes de manille ou de sandaraque sont mis en solution dans 9 kilogrammes de potasse et 140 kilogrammes d'eau, à l'ébullition. On ajoute ensuite 2^{kil},800 d'huile de lin ou d'huile de Chine.

La solution est filtrée à froid et décomposée par l'acide sulfurique étendu. Le pércipité obtenu est lavé et séché (2).

J. Meyer met en solution 60 parties de manille, de sandaraque ou d'accroïde, dans la potasse à 33 p. 100. A la solution filtrée il ajoute :

	Parties
Acide stéarique	2
Potasse	1
Eau	20

et précipite à 70°, par addition d'un acide minéral. Le produit insoluble est lavé et séché (3).

Gommes solubles. — Les gommes solubles sont des produits analogues à ceux que nous venons de décrire, en ce sens qu'elles peuvent donner des vernis par simple dissolution.

Mais au lieu d'être des éthers ou des sels d'acides résiniques, ce sont des gommes naturelles *fondues* auxquelles on a incorporé des composés à base de plomb et de manganèse qui assurent la siccativité au vernis terminé. Cette industrie a pris naissance en Allemagne et les usines préparant des gommes solubles sont désignées sous le nom de *fonderies de copals.*

Les résines naturelles sont d'abord réduites en morceaux réguliers à l'aide d'une machine composée de deux disques dentés que l'on peut rapprocher plus ou moins l'un de l'autre. Cette opération donne toujours une certaine quantité de poussière qu'il convient de séparer des morceaux ; cette seconde opération se pratique dans un coffre à l'intérieur duquel tourne un tambour muni de brosses.

(1) D. R. P. 187 844.
(2) D. R. P. 178 894,1906.
(3) Substitut de gomme-laque (*The Oil and Colour Trades Journ.*, 1911, p. 1833).

Les morceaux sont séparés de la poussière à l'aide d'un crible ; la poussière tamisée donne de menus fragments et de la poudre.

La distillation se fait dans une chambre en maçonnerie, chauffée au coke. On roule dans cette chambre une caisse en fer contenant toute une série de petits récipients en porcelaine ou en fer émaillé dans lesquels on a placé la résine à distiller, en couche ne dépassant pas un centimètre de hauteur. En haut de la caisse, on trouve un tube conduisant les produits de la distillation dans un réfrigérant.

La température se règle en employant un avertisseur électrique fonctionnant dès que la température maxima est atteinte.

Le dispositif ci-dessus convient surtout pour la distillation du succin.

L'appareil Schrader et Dumeke, plus simple, est constitué par une boîte métallique, placée sur un foyer dans une position inclinée et chauffée à feu nu.

Il existe sur le couvercle : un presse-étoupe pour le passage de la tige d'un agitateur mécanique, un manomètre, une soupape de sûreté, un trou d'homme pour la charge et un tube de dégagement. A la partie inférieure de l'appareil est fixé un tube de dégagement pour l'écoulement de la résine fondue.

Les produits offerts sont proposés pour tous les genres de vernis. Les remarques qu'il convient de faire ici sont exactement les mêmes que celles que nous avons faites dans le paragraphe précédent.

Nous avons essayé jadis quelques-unes de ces préparations. L'une d'elles, vendue pour la fabrication d'un vernis pour parquets, nous a donné 9,21 p. 100 de cendres contenant du plomb, du manganèse et du calcium.

CHAPITRE III

ASPHALTES ET COLORANTS

I. — ASPHALTES.

La préparation des différents vernis noirs exige l'emploi de produits spéciaux : asphaltes naturels, brais spéciaux, asphalte du gaz. Les asphaltes naturels sont constitués par des roches calcaires qu'imprègne une quantité plus ou moins grande de bitume. Quant au bitume, c'est lui-même une combinaison de carbone et d'hydrogène.

De nombreuses classifications ont été proposées. Il existe des dépôts d'asphaltes en France, en Allemagne, en Suisse, en Italie, dans le Tyrol, en Amérique, etc., et on en connaît de nombreuses variétés ; certaines ne peuvent pas convenir pour la fabrication des vernis.

Bitume de Judée. — Variété très appréciée, employée surtout pour la fabrication des vernis noirs dits *Japon*. C'est l'asphalte le plus pur ; il paraît provenir de transformations du pétrole. Hitchcock a assigné à cet asphalte la composition suivante :

	P. 100
Bitume et produits volatils	72,6
Carbone	14
Matières terreuses	13,4

Il contiendrait 0,4 p. 100 de soufre et 2,10 p. 100 d'azote. Certains auteurs ont examiné des échantillons ne laissant que 0,5 p. 100 de cendres.

Les morceaux sont volumineux, à cassure conchoïdale, don-

nant, une poudre brun foncé. Densité, 1,10. Point de fusion, 135°. Dureté, 2.

Barbados. — C'est une variété très estimée et très demandée par les fabricants de vernis. Provient des Barbades. Il ne contient que 5 à 6 p. 100 de matières minérales, quelquefois même uniquement des traces.

Masses d'un beau noir. Densité 1,041. Point de fusion, 110°. Dureté, 1.

Bermudes. — C'est un asphalte du Venezuela, provenant d'un lac de poix. Un peu mou. Densité, 1,082. Point de fusion, 51°. Dureté, au-dessous de 1.

Manjac. — Cet asphalte a une densité de 1,0844 à l'état brut. Dureté, 1.

Voici les résultats d'une analyse qui nous a été communiquée par un négociant du Havre :

Densité	1,123
Point de fusion	233° (?)
Humidité	2.49
Cendres	2,70
Carbone	83,62
Hydrogène	8,29
Soufre	0.85
Oxygène et azote	2.05
	100.00

Bitume des Antilles. — Sous cette désignation, nous avons utilisé un asphalte qui nous a donné entière satisfaction à l'emploi. Les renseignements suivants nous avaient été donnés :

Densité	1,123
Point de fusion	215° (?)
Matières solubles dans le sulfure de carbone	94,39
Cendres	2,32
Perte par la chaleur	2.61
	99,32

Gilsonite. — C'est une variété très appréciée et dont les fabricants de vernis font grand usage. La densité de la gilsonite varie entre 1,0433 et 1,0457. Point de fusion, 123°. Dureté, 2. Cet asphalte est entièrement soluble dans le benzène et l'essence de

térébenthine ; il ne contient que des traces de matières minérales.

Nous donnons ci-dessous une série de renseignements sur les asphaltes ci-dessus (1).

I. Composition.

	Bitume — P. 100	Eau — P. 100	Impuretés — P. 100
Barbados........	presque pur		traces
Bermudes........	99,779	traces	0.221
Gilsonite	99.286		0,714

II. Composition élémentaire.

	C — P. 100	H — P. 100	S — P. 100	N — P. 100
Bitume de Judée	80,50	9,06	10,06	0.38
Barbados................	87,04	9.56	2,67	
Bermudes	82,88	10,79	5.87	0.75
Gilsonite	88,30	9,90	1.96	
Californie................	82,77	10.62	6.47	0 35

III. Indice d'iode.

Bitume pur Bermudes..........................	46,28
Gilsonite....................................	46.68

Brai stéarique. — Il provient de la distillation directe des acides gras ou est constitué par le résidu de la distillation du goudron des acides gras. Ce brai est plus ou moins mou, car il retient toujours une certaine quantité de graisses et surtout d'acides gras. La teneur en substances minérales peut atteindre 6 p. 100. Le point de fusion est bas (43°). La consommation de ce brai est assez importante en raison de sa belle coloration noire, de sa fusion facile et de son bas prix.

Brai de pétrole. — L'épuration chimique des pétroles à l'aide de l'acide sulfurique permet, en étendant l'acide d'eau, de précipiter des produits goudronneux d'où on extrait le brai. Depuis un certain temps, on prépare ces brais en partant des pétroles bruts. L'action des oxydants, celle du chlore également permettent d'arriver au résultat.

(1) G. Malatesta, Le goudron et ses dérivés, p. 375 et suivantes.

Brai du gaz. — Le brai extrait du goudron de houille n'est dur que si toute l'huile d'anthracène a été enlevée. Le brai dur fond entre 90° et 100°. Le brai mou, obtenu en arrêtant la distillation au moment où l'huile d'anthracène distille, fond à 50°.

On admet que le brai de gaz contient 60 p. 100 de corps de la série $C^{2n}H^n$ et 40 p. 100 de corps de la série $C^{3n}H^n$.

Donath et Asriel ont fourni les renseignements ci-dessous (1) :

		H	Extrait avec benzol.	Extrait avec sulfure de carbone.	Résidu.
Brai mou .	91,80	4,62	44.98	6.57	22,82
— dur...	93.16	4,36	39,46	15,21	29.39

Le prix peu élevé de ce brai le fait employer dans la préparation des vernis noirs communs.

***

Le meilleur dissolvant des bitumes est le chloroforme. Le tétrachlorure de carbone est également un bon dissolvant. Un certain nombre de bitumes se dissolvent également bien dans le benzol.

Richardson, en chauffant un asphalte à 180° pendant sept heures, a recueilli une partie liquide qu'il a nommée *pétrolène*. Le résidu traité par l'éther de pétrole donne une nouvelle fraction appelée *maltène*. Enfin, le nouveau résidu soumis à l'action du tétrachlorure de carbone, à la température ordinaire, donne une dernière fraction dénommée *asphaltène*. Quelques asphaltes donnent une fraction soluble à froid dans le sulfure de carbone, désignée sous le nom de *carbène* (2).

Le même auteur considère les bitumes solides comme des dérivés du pétrole. Il en a examiné un grand nombre de types sur lesquels il a donné les renseignements suivants (3) :

(1) *Chem. Centralbl.*, 1903.
(2) Malatesta, Le goudron et ses dérivés, p. 381.
(3) *Les matières grasses*, mai 1917.

	Densité.	Soluble dans le naphte.	Coke résiduaire.	Hydrocarbures saturés
	—	P. 100	P. 100	P. 100
Brai du Texas...........	0,9524	88,0	6,5	
Gilsonite du Texas..... .	1.011	55.3	16.7	
Asphalte des Bermudes..	1.082	62.2		24.4
Gilsonite de l'Utah......	1.044	47.7		5.5
Grahamite du Texas.....	1.184	38.8	51.4	
— de l'Okalama.	1.171	0,4		0,3

Asphalte artificiel. — En additionnant le brai de goudron de houille de soufre, on obtient un produit de fusion plus facile.

On a essayé de préparer des asphaltes artificiels en partant du goudron. C'est ainsi qu'Hermès utilise le mélange suivant (1) :

Goudron..............................	11 parties
Résine..........................	2 —
Soufre	1 —
Chaux..................................	11 —

Logeau emploie un mélange plus complexe (2) :

	Kilos.
	—
Goudron visqueux	96
Chlorure de sodium......................	2
Noir de charbon...........	1
Huile minérale lourde......................	4
Fleur de soufre...............	1,500
Chaux hydraulique sèche.................. ..	15,500

Lœbel, par l'action du chlore, vers 200°, sur un asphalte naturel mou, a obtenu un produit dur et brillant, fondant à 150°.

II. — COLORANTS.

En dehors des matières colorantes organiques, on emploie aussi des matières résineuses et des produits naturels.

Aloès. — Les plantes exotiques de ce nom ont des feuilles du jus desquelles on peut extraire une matière résineuse appelée également aloès.

( ) Brevet français 322 288.
(2) Brevet américain 833 063, 1906

Le jus exprimé des feuilles est mis à sécher au soleil. Le commerce en offre différentes sortes dont les deux principales sont l'*aloès du Cap*, jaune foncé à reflets verdâtres, employé surtout en pharmacie et l'*aloès soccortin*, plus pâle et translucide, constituant un bon colorant.

Stenhouse a extrait de l'aloès une substance soluble dans l'eau froide et donnant des cristaux jaunes : l'*aloïne*, et une matière résineuse soluble dans l'eau bouillante : l'*aloétine.*

L'aloïne serait un glucoside.

L'aloès peut donner des dérivés nitrés :

1° L'acide *aloétique*, en chauffant au bain-marie 8 parties d'acide nitrique à 36° B et 1 partie d'aloès.

2° L'acide *chrysamique*, résultant de l'action d'un excès d'acide nitrique concentré et bouillant sur le précédent acide.

Ces deux acides sont des colorants jaunes. Le sel de baryum de l'acide chrysamique est rouge vermillon.

Les deux acides donnent des sels de différentes couleurs, mais le plus souvent rouges.

L'aloès de Sicile a été analysé par Cando Vinechio (1).

Aloïne	85,50
Résines amorphes	1,90
Emondine	0,08
Eau	8,02
Cendres	4,50

D'après cet auteur, l'aloïne $C^{15}H^{20}O^{7}$ serait soluble dans l'eau, contiendrait un groupe oxyméthyle et ses cristaux seraient incolores.

A. Tschirch et R. Offbauer déterminent la valeur d'un aloès en ajoutant 30 centimètres cubes de chloroforme à 50 grammes d'aloès. Après douze heures de macération on chauffe à 60°, agite et laisse reposer. On filtre, chasse le chloroforme par distillation et reprend quatre fois par le chloroforme.

La solution des cristaux d'aloïne impure obtenue est saturée par une solution concentrée d'acide borique. Il se produit une coloration

(1) Aloès de Sicile (*Ann. Chim. analy.*, 1910, p. 366, d'après *Druggist C rcular*, 1909, p. 446).

jaune qu'on apprécie colorimétriquement avec des solutions types (1).

Gomme-gutte. — S'écoule en gouttes de végétaux de Ceylan et du Cambodge. Cylindres d'un jaune foncé, sans odeur, à saveur amère et à cassure unie et fine. La gomme-gutte, qui est une gomme résine, nous provient surtout du Siam. Elle donne avec l'eau une émulsion jaunâtre.

Braconnot en a extrait 75 à 80 p. 100 de corps solubles dans l'alcool et 20 à 25 p. 100 de gomme soluble dans l'eau.

D'après Christison, la gomme-gutte contient de 65 à 74 p. 100 de résine et de 18 à 24 p. 100 de gomme. L'éther permet de séparer la résine en masse rouge, donnant une poudre jaune insoluble dans l'eau et soluble dans l'ammoniaque.

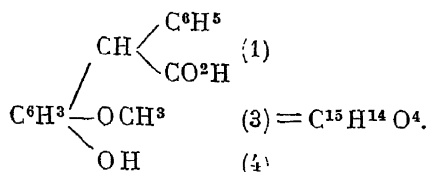
La résine a un caractère nettement acide.

G. Tassinari a signalé dans la gomme-gutte : une résine, de l'alcool méthylique et ses homologues, une aldéhyde, une huile essentielle (mélange de terpène et de camphre), un éther phénolique, de l'acide acétique et une gomme semblable à la gomme arabique.

D'après ce chimiste, la phloroglucine proviendrait de l'action des réactifs pendant le traitement (2).

Curcuma. — Le curcuma ou *safran des Indes* est la racine de plantes que l'on rencontre dans l'Inde orientale. Le papier de curcuma est obtenu à l'aide d'une dissolution alcaline qui est brune.

Le curcuma renferme une huile oxygénée, le *curcumol*, isomère du thymol, et une matière colorante jaune, la *curcumine*, très peu solide à la lumière. La racine du curcuma est d'abord épuisée par le sulfure de carbone, ensuite par l'éther pour dissoudre la curcumine. Prismes jaunes par transparence, orangés par réflexion, fondant à 172°, dont on a donné les formules C^4H^4O ou $C^{10}H^{10}O^3$. Insoluble dans l'eau, peu dans la benzine et l'éther, mais très soluble dans l'alcool. On a attribué à la curcumine la formule de constitution suivante :

$$\begin{array}{ll} CH \begin{cases} C^6H^5 \\ CO^2H \end{cases} & (1) \\ C^6H^3 - OCH^3 & (3) = C^{15}H^{14}O^4. \\ \quad OH & (4) \end{array}$$

(1) Analyse quantitative de l'aloès (*Schw. Wochenschr.*, 1905, p. 153).
(2) *Annali de Chim. et de Farma.* 1897.

Rocou. — La pulpe qui entoure les fruits du rocouyer (*Bixia orellana*) et obtenue par broyage à maturité, tamisage et filtration est le *rocou*, se présentant sous l'aspect d'une pâte rouge.

La pâte est grasse, ayant une odeur d'urine, contenant 72 p. 100 d'eau, 6 p. 100 de matière colorante et 22 p. 100 de feuilles et de débris.

Le rocou lavé et séché donne, par traitement à l'alcool bouillant, une solution qui est filtrée et évaporée au bain-marie. Par digestion dans l'éther, on enlève environ 50 p. 100 du résidu et il reste une poudre rouge cinabre, fondant à 100°, soluble dans l'alcool, la *bixine*, matière colorante du rocou.

Stein a obtenu un produit plus pur en partant des fruits frais, traitant par l'eau alcaline et précipitant par l'acide sulfurique. Le précipité est traité par l'eau bouillante et l'éther. Il retient encore un peu de produits azotés.

Safran. — Le *Crocus sativus*, plante orientale que l'on rencontre également en Europe, donne une fleur contenant une matière colorante jaune, la *safranine*, que l'on peut extraire par l'alcool ou l'eau bouillante.

Bouillon-Lagrange et Vogel ont donné du safran la composition suivante :

Matière colorante	65
Gomme	6,50
Albumine	0,50
Essence volatile	7,50
Cire	0,50
Eau	10
Fibres végétales	10

Pour extraire la matière colorante, le safran épuisé par l'éther est mis à bouillir dans l'eau et la décoction est précipitée par le sous-acétate de plomb ; le précipité est décomposé par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure retient la matière colorante qu'on enlève par l'alcool. La solution évaporée donne un résidu qui est repris par l'eau. L'évaporation de cette solution fournit la safranine sous forme d'une poudre rouge.

D'après Weiss, on obtient ainsi une safranine impure qu'il nomme *polychroïte*, glucoside se dédoublant en sucre, huile volatile

et principe colorant, la *crocine*. Le dédoublement se fait par traitement à l'acide sulfurique étendu, à chaud.

La crocine est une poudre d'un beau rouge, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther et peu soluble dans l'eau.

Le safran qui a été traité par l'alcool perd sa surface grasse et prend une surface terne.

Santal. — Bois rouge et dur que le commerce livre sous forme de copeaux ou de poudre.

La matière colorante rouge du santal, la *santaline*, est soluble en rouge foncé dans l'alcool et dans l'éther. Le bois de santal en renferme environ 17 p. 100.

En épuisant le bois de santal par l'eau bouillante légèrement potassique, Weidel en a extrait un corps cristallisé blanc qu'il a appelé *santal*. La solution rouge est neutralisée par l'acide chlorhydrique ; le précipité rouge obtenu est lavé par décantation, exprimé et épuisé par l'éther froid. On distille la solution éthérée, reprend le résidu par l'alcool. L'évaporation de cette solution donne des cristaux incolores. Rendement, en partant du bois, environ 0,3 p. 100. Le santal paraît être un acide de formule $C^{17}H^{16}O^{6}$, soluble dans les alcalis et fondant à 104-105°.

La santaline s'obtient en traitant le bois par l'éther et évaporant la solution. Les cristaux sont mis en solution dans l'alcool et on précipite la solution par l'acétate de plomb. Le précipité violet, repris par l'alcool bouillant, donne une solution que l'on décompose par l'acide sulfurique étendu. On filtre ; la liqueur laisse déposer des cristaux de santaline d'un beau rouge. La santaline est également un acide faible.

Indigo. — L'indigotier est originaire de l'Inde. La fermentation des feuilles permet d'obtenir une matière colorante qui est peut-être le plus ancien des colorants connus. Batavia et Java se mirent à exporter de l'indigo vers le milieu du XVII^e^ siècle.

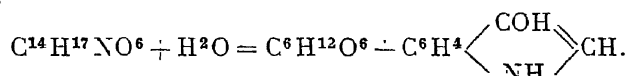
L'Allemagne avait créé, il y a une vingtaine d'années, l'industrie de l'indigo synthétique, industrie qui devint rapidement très prospère, comme le montrent les chiffres ci-dessous, relatifs aux importations et exportations dans ce pays (1) :

(1) WAHL, L'Industrie des matières colorantes organiques, p. 319.

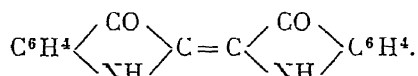
	Importations.			Exportations.		
	—			—		
1895...	21.5 millions de marks					
1898...	8.3	—	—	7.6 millions de marks		
1904...	—		—	21.7	—	—
1906...	0.8	—	—	31.6	—	—

Avant la guerre, la production de l'indigo synthétique atteignait une valeur de 70 millions de marks.

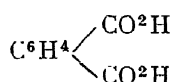
Dans l'indigo naturel, la matière colorante existe à l'état d'*indican*, $C^{14}H^{17}NO^{6}$, que la fermentation dédouble en glucose et indoxyle :

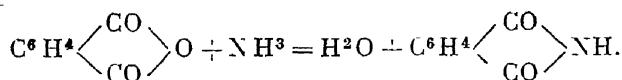
$$C^{14}H^{17}NO^{6} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix} COH \\ NH \end{matrix}\right\rangle CH.$$

La solution jaune verdâtre est battue à l'air : l'indoxyle s'oxyde et il se précipite de l'indigotine, poudre amorphe, bleu foncé.

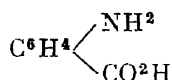
La constitution de l'indigotine est la suivante :

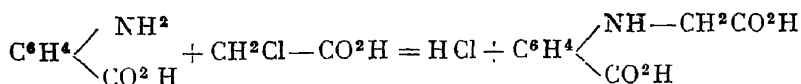
$$C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix}\right\rangle C = C\left\langle\begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix}\right\rangle C^{6}H^{4}.$$

Les procédés de fabrication synthétique sont nombreux. Voici la marche suivie avec l'un des plus importants :

1° L'oxydation de la naphtaline donne de l'acide phtalique :

$$C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix} CO^{2}H \\ CO^{2}H \end{matrix}\right.$$

2° L'anhydride de cet acide est fondu et on fait passer un courant d'ammoniaque pour former de la phtalimide :

$$C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\rangle O + NH^{3} = H^{2}O + C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\right\rangle NH.$$

3° L'action des hypochlorites alcalins permet d'obtenir de l'acide anthranilique :

$$C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix} NH^{2} \\ CO^{2}H \end{matrix}\right.$$

4° L'acide anthranilique réagit lentement sur l'acide monochloracétique, en donnant du phénylglycocolle orthocarbonique :

$$C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix} NH^{2} \\ CO^{2}H \end{matrix}\right. + CH^{2}Cl-CO^{2}H = HCl + C^{6}H^{4}\left\langle\begin{matrix} NH-CH^{2}CO^{2}H \\ CO^{2}H \end{matrix}\right.$$

5° On fond avec un alcali, fait dissoudre dans l'eau et oxyde par un courant d'air.

L'indigo synthétique avait ruiné à peu près complètement l'indigo naturel. Depuis la guerre, les Indes anglaises ont fait de grands efforts pour reprendre la culture de l'indigo.

En 1913, la production n'avait été que de 4 174 cwt., alors qu'en 1917 elle a atteint 95 500 cwt.

L'importation d'indigo synthétique aux Indes se chiffrait, en 1913, par 23 889 cwt.; en 1917, elle a été complètement nulle.

Au début de 1918, il y avait environ 756 000 acres de surface cultivées en indigo, Les rendements à l'acre, qui étaient jadis de 6 à 8 livres, sont montés à 14-15 livres et même, dans la province de Bombay, à 21 livres.

Signalons que le chloroforme peut dissoudre, à chaud, une assez grande quantité d'indigo.

Couleurs d'aniline. — Toutes les couleurs d'aniline solubles dans l'alcool peuvent être employées pour la coloration des vernis à l'alcool. Nous ne nous arrêterons pas à en donner la liste et les doses nécessaires, ces renseignements étant fournis par tous les fabricants de matières colorantes. Pour la coloration des vernis gras, il faut utiliser des colorants gras (stéarates, généralement). Les fabriques de matières colorantes livrent également ces colorants spéciaux.

CHAPITRE IV

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES GOMMES A VERNIS

Nous avons décrit les propriétés particulières des gommes à vernis. Dans le but de ne pas alourdir le texte par des répétitions, nous avons cru préférable de réunir, en un seul chapitre, les propriétés générales, ainsi que les travaux d'ensemble qui ont été publiés.

L'analyse élémentaire des gommes à vernis a été faite par Filhol qui a donné les chiffres suivants (1) :

	Madagascar.	Zanzibar.	Copal de Bombay.	Copal tendre (?)
	—	—	—	—
Carbone.......	79,80	80,66	80,29	85,30
Hydrogène.....	10,78	10,57	10,57	11,50
Oxygène..	9,42	8,77	9,14	3,20

Dans un certain nombre de variétés, nous avons dosé l'azote et, même avec des gommes très propres, sans débris organiques, les chiffres obtenus ont été, dans certains cas, assez élevés :

	P. 100
	—
Zanzibar.....................................	0,875
Madagascar...................................	0,175
Angola rouge.................................	1,31
Benguela.....................................	0,175
Kauri..	0,26
Brésil.......................................	0,43

(1) Thèse soutenue devant la Faculté des sciences de Paris, 1842.

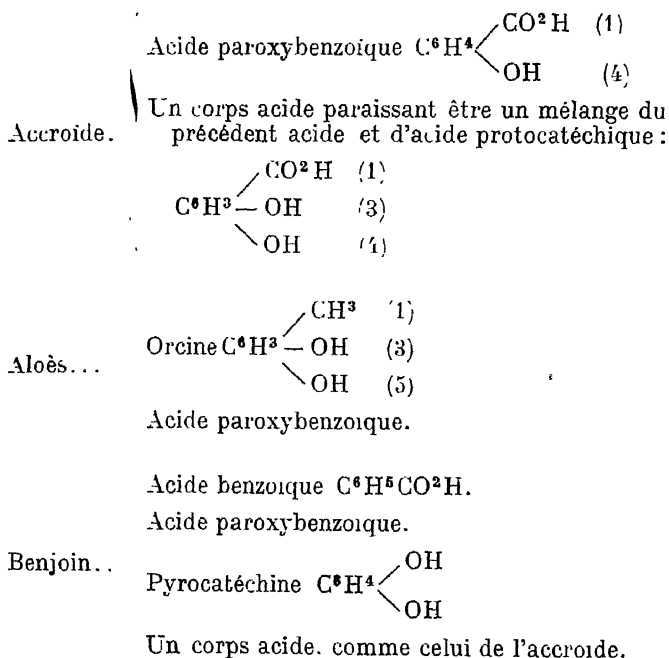
Dans les mêmes conditions, le caoutchouc para nous a donné 3,67 p. 100 (1).

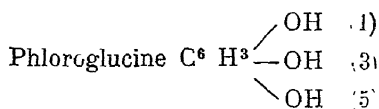
Action des alcalis. — Barth et Halsiwetz, ont tout particulièrement étudié l'action de la potasse fondante (2) et donné toute une série de résultats que nous résumons ci-dessous. Les auteurs ont opéré sur 1 kilogramme de résine, divisé en 8 parties traitées chacune par 3 fois leur poids de potasse caustique. On opère dans une capsule en argent en chauffant jusqu'à fusion complète. Il se dégage de l'hydrogène et des produits à odeur aromatique. La masse froide est reprise par 4 parties d'eau, avec addition d'acide sulfurique jusqu'à acidité. Après neutralisation, on filtre, agite avec de l'éther et évapore à sec la solution éthérée. Le résidu est mis en solution dans l'eau et la solution précipitée par l'acétate de plomb. Le précipité lavé et décomposé par l'hydrogène sulfuré fournit une solution qui, évaporée, laisse déposer des cristaux qui sont examinés.

Voici quelques-uns des résultats obtenus :

Accroïde.
- Acide paroxybenzoïque $C^6H^4\begin{cases} CO^2H & (1) \\ OH & (4) \end{cases}$
- Un corps acide paraissant être un mélange du précédent acide et d'acide protocatéchique : $C^6H^3\begin{cases} CO^2H & (1) \\ OH & (3) \\ OH & (4) \end{cases}$

Aloès...
- Orcine $C^6H^3\begin{cases} CH^3 & (1) \\ OH & (3) \\ OH & (5) \end{cases}$
- Acide paroxybenzoïque.

Benjoin..
- Acide benzoïque $C^6H^5CO^2H$.
- Acide paroxybenzoïque.
- Pyrocatéchine $C^6H^4\begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$
- Un corps acide. comme celui de l'accroïde.

(1) Ch. Coffignier, Manuel du fabricant de vernis, p. 31.
(2) *Bull. Soc. Chim.*, **1865**, 1866, 1867.

	Acides acétique CH^3CO^2H, butyrique $CH^3CH^2CH^2CO^2H$, pyrotartrique $CH^3CH(CO^2H) \cdot CH^2-CO^2H$.
Gomme-gutte.	Acide $C^9H^8O^4$.
	Phloroglucine $C^6H^3 \begin{cases} OH & (1) \\ OH & (3) \\ OH & (5) \end{cases}$
Sang-dragon .	Acides benzoïque, paroxybenzoïque, protocatéchique.
	Phloroglucine.
	Un corps acide comme celui de l'accroïde.

Dans le résumé du travail du Dr Saac cité plus loin, nous verrons que, d'après cet auteur, la soude caustique est sans action sur les gommes. L'opinion de M. Tixier est bien différente : « Les gommes sont facilement dissoutes par les lessives alcalines faibles d'où les acides les précipitent ; les lessives concentrées les attaquent mal par suite de l'insolubilité dans les lessives du savon produit qui forme vernis protecteur à la surface de la gomme (1) ».

En réalité, l'action varie énormément d'une résine à l'autre. Avec certaines gommes, la solubilité est complète ; avec d'autres, on constate, au contraire, un insoluble très élevé. En essayant d'élaborer une méthode d'analyse des vernis gras, nous avons déterminé les insolubles suivants, en traitant 1 gramme de gomme par 20 centimètres cubes de potasse alcoolique $N/_2$, une heure à l'ébullition et en étendant ensuite avec 50 centimètres cubes d'eau (2).

Les essais ont porté sur vingt-sept types de résines et *une seule résine*, la *kauri busch récolte* se dissout dans la potasse alcoolique demi-normale. Toutes les autres sont plus ou moins insolubles et l'addition d'eau permet de les ranger en trois classes :

1° Les résines avec lesquelles l'addition d'eau ne produit ni augmentation ni diminution de l'insoluble constaté ; il n'y en a qu'une : le *Kamerun*.

2° Les résines avec lesquelles l'addition d'eau conduit à une dis-

(1) Essai sur les vernis (*Moniteur scientifique*, 1904, p. 418).

(2) P. NICOLARDOT et CH. COFFIGNIER, Action de la potasse alcoolique sur les résines (*Bull. Soc. Chim.*, I, 1919, p. 200).

parition partielle ou totale de l'insoluble ; ce sont : *Benguela*, *Angola rouge*, *Accra*, *Kissel*, *Sierra-Leone*, *Congo*, *Sandaraque*, *Kauri blonde*, *Manille dure*, *Manille tendre*, *Pontianak*.

3° Les résines avec lesquelles l'addition d'eau conduit à une augmentation plus ou moins considérable de l'insoluble; ce sont : *Zanzibar*, *Madagascar*, *Demerara*, *Angola blanc*, *Brésil*, *Mastic en larmes*, *toutes les variétés de Dammar*, *Kauri busch*, *Kauri busch récolte*, *Succin*.

On peut remarquer que dans la seconde classe ne se trouvent que des résines demi-dures et une seule résine tendre. Dans la troisième classe se concentrent à la fois, des résines dures, demi-dures et tendres.

Le tableau suivant résume les insolubles trouvés dans les conditions indiquées :

	Chiffre de l'acide.	Insoluble.
	—	— P. 100
Zanzibar	93	83.80
Madagascar	78,5	92.60
Demerara	97,7	67.20
Benguela	123,1	6.60
Angola rouge	128.3	45.30
Angola blanc	127	28.60
Accra	97.8	7.20
Kamerun	159.7	27.00
Kissel	70.4	19.30
Sierra-Leone	110.2	7.10
Brésil	123.0	19.80
Congo dur	132.3	8.60
Sandaraque	139.7	Soluble
Mastic en larmes	63.1	47.20
Dammar Batavia	35.5	72.50
Dammar Singapour	30,1	90,00
Dammar Sumatra	59.6	62,60
Dammar Batjan	18,5	91.70
Dammar Pontianak	19,9	85,20
Dammar Padang	31,4	70,00
Succin	97.0	73,70
Kauri blonde	70.9	Soluble
Kauri busch	83.1	51,80
Kauri busch récolte	81,8	48,90
Manille dure	72,8	Soluble
Manille tendre	145,2	Soluble
Pontianak	134.3	Soluble

On ne constate pas de corrélation entre l'indice d'acidité et les insolubles, mais, généralement, les résines à indice d'acidité faible donnent des insolubles élevés et les résines à indice d'acidité élevé des insolubles plutôt faibles.

En incinérant l'insoluble de la kauri busch, reprenant par l'acide sulfurique et évaporant la solution pour chasser l'acide, on obtient une masse qui donne une solution aqueuse précipitant par l'acide perchlorique et le chlorure de baryum.

Il semble donc que l'action de la potasse alcoolique donne naissance à des savons résiniques dont certains sont plus solubles dans la potasse alcoolique que dans l'eau et dont d'autres sont, au contraire, plus solubles dans l'eau que dans la potasse alcoolique.

Dans un travail bien antérieur, Saac avait déclaré que la colophane se dissout difficilement dans la soude caustique (?) qui est sans action sur les autres gommes (1).

D'après Max Bottler, la soude ou la soude alcoolique gonfle les gommes et il n'entre en dissolution qu'une partie seulement des gommes ; la saponification n'est pas complète (2).

Action des acides. — Bottler a également examiné l'action de l'acide sulfurique concentré, capable de dissoudre le copal de Benguela en rouge brun, ceux de Zanzibar, de Sierra-Leone et d'Angola en rouge foncé.

Nous sommes arrivé aux mêmes conclusions avec les copals de Kissel, Accra et Kamerun. Nous l'avons signalé à l'étude particulière de ces résines.

Action de divers corps. — L'étude du Dr Saac, mentionnée plus haut, contenait l'examen de l'action de différents corps, dont voici le résumé : dans l'eau bouillante, les copals ne changent pas, la colophane s'empâte, et le dammar s'agglomère ; l'acide acétique est sans action, à part sur la colophane qu'il gonfle ; l'huile de lin cuite et bouillante dissout la colophane et la dammar et ne fait que gonfler les copals.

A propos de l'action de l'huile cuite, nous ferons observer qu'il existe un livre anglais de recettes pour vernis où on trouve un procédé de fabrication des vernis par dissolution des gommes dans

(1) *Ann. de phys. et de chim.* (4), 1869, t. 16, p. 241.
(2) *Moniteur scientifique*, mars 1898.

l'huile bouillante. Nous avons essayé cette recette qui permet, en effet, de préparer un vernis assez pâle, mais de qualité douteuse. Il faut faire bouillir fort longtemps, et la température à laquelle on opère suffit pour dépolymériser certains copals et les rendre solubles.

Napier a proposé d'utiliser la solubilité du copal dans l'huile de cajeput comme caractère distinctif avec le succin qui est insoluble (1). Outre que l'auteur n'indique pas *quelle sorte* de copal il a employé, nous ferons observer que nous avons examiné cette action particulière sur le copal d'Angola dont les deux variétés laissent un insoluble notable.

Vogel a signalé l'alcool amylique comme un très bon dissolvant du copal, toujours sans précision sur l'espèce (2).

Freidburg, en employant un *copal dur d'Afrique*, a constaté que l'aldéhyde benzoïque le dissolvait rapidement avec formation d'une gelée suivant presque immédiatement la dissolution. Dans le cinéol, la dissolution est complète. Fondu avec du soufre, le copal dégage de l'hydrogène sulfuré. Attaqué faiblement par l'acide chlorhydrique, pas attaqué par l'acide chromique. L'action de l'ammoniaque conduit à un produit blanc volatil (3).

Tous ces auteurs, comme beaucoup d'auteurs modernes, emploient le mot *copal* qui désigne, comme nous l'avons vu, un très grand nombre d'espèces de gommes à vernis. Il s'ensuit que les conclusions annoncées peuvent être vraies pour une espèce de *copal* et fausses pour d'autres.

Toujours sans indiquer le copal utilisé, Wiederholot a préconisé un vernis séchant instantanément, obtenu en dissolvant 10 parties de copal, chauffé au préalable jusqu'à commencement de fusion, dans 28 parties d'acétone (4).

MM. Germot et Crudenaire, dans un brevet ancien, ont revendiqué un procédé de fabrication des vernis basé sur l'action dissolvante de l'acide oléique des stéarineries. La solubilité varie avec les copals durs ou demi-durs employés, mais le produit obtenu peut se dissoudre dans l'huile et dans l'essence de térébenthine (5).

(1) *Moniteur scientifique*, octobre 1863.
(2) *Moniteur scientifique*, octobre 1881.
(3) *Moniteur scientifique*, septembre 1891.
(4) *Bull. Soc. chim.*, 1864, p. 476.
(5) Brevet français 159 635, 1884.

Nous ne croyons pas que cette méthode, même si la solubilité dans l'acide oléique était complète, soit capable de conduire à un bon vernis gras.

Action de l'ozone. — L'action de l'ozone sur les résines donne des ozonides. Harries et Paulsen les préparent en faisant réagir l'ozone sur une solution de résine (1 partie) dans le tétrachlorure de carbone (20 parties). Quand la solution est devenue bleue, l'ozonide se sépare. Pour obtenir un produit plus pur, on opère comme suit : ozonisation pendant trois heures, filtration; ozonisation du filtrat pendant cinq heures, filtration ; ozonisation du nouveau filtrat jusqu'à coloration bleue (1).

Composition des ozonides :

Dammar	C = 52,1;	H = 6.5
Mastic............	C = 53.6;	H = 6.7
Sandaraque......................	C = 51,5;	H = 6.5
Kauri............................	C = 52;	H = 8.3
(indice d'acide 61.6).		
Kauri fossile	C = 49.4;	H = 6,8
(indice d'acide 73).		
Colophane française................	C = 48.8;	H = 6.2
Colophane américaine..............	C = 47,5;	H = 6,1

L'acétone, l'acétate d'éthyle et l'acide acétique dissolvent les ozonides.

La dammar donne, avec l'acide acétique, un insoluble de 18 p. 100 environ, qui est un hydrocarbure $(C^{10}H^{16})^{1.6}$ fondant à 211° dont les auteurs ont séparé l'ozonide C = 60,4 ; H = 8,8.

Dureté. — Andis a classé les copals par ordre de dureté décroissante, de la façon suivante : *Zanzibar*, *Madagascar*, *Angola rouge*, *Benguela*, *Loango*, *Congo*, *Sierra-Leone*, *Brésil*.

Max Bottler a observé que tous les copals sont rayés par le sel gemme ; pourtant, les plus durs le sont à peine. D'après Wiesner, le sel gemme serait rayé par le copal de Zanzibar. Bottler classe les résines comme suit, par ordre de dureté décroissante : *Zanzibar*, *Angola rouge*, *Sierra-Leone*, *Benguela*, *Congo*, *Manille*, *Angola blanc*, *Kauri* (2).

(1) Action de l'ozone sur les résines (*Les matières grasses*, décembre 1918).
(2) *Moniteur scientifique*, 1893, d'après *Dingler's Polyt. journ.*, 1893.

Nous avons repris méthodiquement l'examen de la dureté des résines, en utilisant l'appareil que le commandant Nicolardot a fait construire pour une étude de l'écrouissage (1), appareil représenté figure 3.

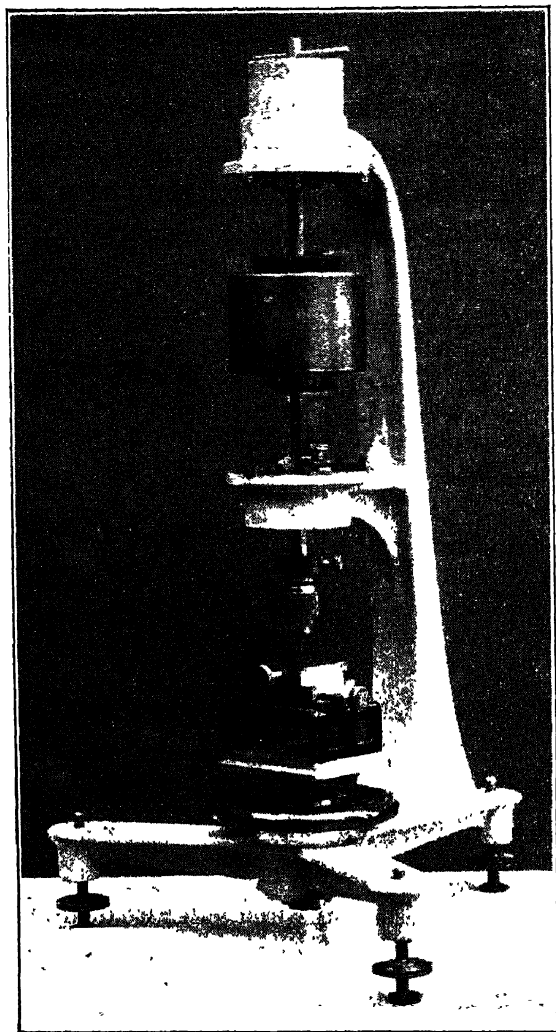



Fig. 3. — Appareil pour la dureté des résines.

La résine polie est placée sur un chariot et on amène à son contact une bille en verre de 2 millimètres de diamètre. La charge se compose des poids de la tige, du porte-bille, de la bille et des poids ajustés aussi symétriquement que possible. Dans les expériences, la charge était de 5 ou de 2 kilogrammes. Pour que l'effort s'exerce bien droit, l'appareil est disposé de telle sorte que la tige soit parfaitement verticale ; elle est guidée par deux couronnes de trois galets et les poids se trouvent placés entre ces galets. Le diamètre de la tige, 15 millimètres, la met à l'abri de toute déformation. Ces conditions font que la charge est tout entière appliquée sur la bille.

Enfin, l'opérateur a deux mouvements lents à sa disposition pour amener la bille sans vitesse au contact de la résine : l'un des

(1) P. Nicolardot et Ch. Coffignier, Dureté et examen microscopique des gommes à vernis (*Soc. Chim. indust.*, 26 février 1919).

mouvements peut être actionné par les deux mains, l'autre avec deux doigts. La dureté peut être mesurée en fonction du temps, en laissant la bille en contact pendant des durées différentes, soigneusement notées. Quand on retire la résine, la bille y a produit une empreinte d'un diamètre plus ou moins grand, selon que la résine examinée est plus ou moins dure. Ce diamètre peut se mesurer avec un microscope muni d'un micromètre ou, plus exactement, au banc de M. Le Chatelier. On lit alors directement les dimensions de l'empreinte grossie. C'est ainsi que les mesures données ci-après ont été faites. Le diamètre de l'empreinte est exprimé en millimètres, sous un grossissement de 44,5.

La mesure n'a pas été possible, avec la charge de 5 kilogrammes, pour certaines résines qui, étant trop friables, se rompent sous la bille : ce sont précisément *toutes* les résines tendres.

Pour les autres résines dont nous avons donné plus haut les caractéristiques, les résultats obtenus ont été les suivants :

Résines.	Durées de contact de la bille						
	5 s						
Zanzibar	22.0	23.0	23,0	23.0	23,0	23,0	23,0
Madagascar	23,0	23.0	23.0	23,0	23,0	23.0	23,0
Demerara	23,0	23.0	23.0	23.0	23.0	23,5	23,5
Congo dur	23,0	23,0	23.0	23,0	23,0	23.5	
Kamerun	23,0	23,0	24,0	24,0	24,5	24.5	24,5
Succin ambré	22.0	22.0	22,0	23,5	23,5	25,0	25,0
Angola rouge	22,0	23,0	24.0	24,0	24,0	25,0	
Benguela	24,0	24.0	24,0	24.0	24,0	24,5	24,5
Brésil	23,0	23,0	24,0	24.5	25,0	25,0	25,0
Kissel	24.0	24,5	24.5	25,0	25,0	25,0	25.0
Manille tendre (jaune clair)	24,0	24.0	25.0	25,5	26,0	26,0	
Angola blanc	25,0	25.5	26,0	26,0	26,0	26,0	
Manille tend. (jaune paille)	25,0	25.0	27,0	27,0	27.0	27,0	27,0
Manille dure	26,0	27,0	29,0	29,0	36,0	38,0	
Sierra-Leone	25,0	26.0	27,0	27,5	28,0	28,0	28,0
Succin laiteux	29,0	29.0	29,0	29.0	29.0	29,0	
Kauri blonde	28.0	35,0	36.0	36.0	36.0	41,0	42,5
Manille tendre (jaune foncé)	28,0	30,0	32,0	34,0	45.0	49,0	
Kauri busch	29,0	37,0	38,0	40,0	41.0	44.0	50,0
Kauri busch récolte	36,0	38,0	46.0	48.0	53,0	80.0	
Pontianak extra	69.0	78.0	93,0	95,0	95.0		

Dans les mêmes conditions, la colophane donne, en cinq secondes, soixante secondes et dix minutes : 31, 35 et 38, ce qui constitue une anomalie.

Pour quelques résines tendres, les mêmes mesures effectuées avec une charge de 2 kilogrammes ont donné les résultats ci-dessous :

Résines.	Durée de contact de la bille. 5 secondes.	10 minutes.
Dammar Singapour	17.0	23.0
— Batjan	18.5	se rompt
— Sumatra	29.0	42,0

Dans les mêmes conditions de température, sous une charge de 5 kilogrammes, le sel gemme donne les empreintes suivantes :

5 secondes.	1 minute.	10 minutes.	1 heure.	3 heures 1/2.	15 heures.	36 heures.
27,0	28,0	28,5	30,0	32,0	33,0	35,0

Il est donc plus plastique qu'un assez grand nombre de résines.

Avec les résines les moins dures, l'empreinte se déforme assez rapidement ; il faut donc en mesurer le diamètre très rapidement.

Nous indiquons ci-dessous les duretés initiale et finale trouvées, duretés permettant un classement :

I. *Résines dures.*

	Dureté initiale. 5 secondes.	Dureté finale. 14 heures.
Zanzibar	22,0	23,0
Madagascar	23.0	23,0
Demerara	23,0	23,5

II. *Résines demi-dures.*

Congo dur	23,0	23.5
Kamerun	23.0	24,5
Benguela	24.0	24.5
Angola rouge	22.0	25.0
Kissel	22.0	25.0
Brésil	23.0	25.0
Angola blanc	25.0	26.0
Sierra-Leone	25.0	28,0

III. *Divers.*

	Dureté initiale. 5 secondes.	Dureté finale. 14 heures.
Succin ambré	22,0	25,0
— laiteux	29,0	29,0
Kauri blonde	28,0	41,0
— busch	29,0	44,0
— — récolte	36,0	80,0
Manille dure	26,0	38,0
— tendre	28,0	49.0
Pontianak	69,0	95,0

On voit donc qu'il y a concordance entre les chiffres trouvés pour la dureté et la classification que nous avions proposée en 1906, surtout si l'on tient compte de la dureté initiale et de la dureté finale.

C'est ainsi que le succin, mis à part pour sa dureté, a bien une dureté comparable à celle des résines dures. Quant aux diverses variétés de kauri et de manille, elles ont des duretés bien inférieures aux duretés des résines demi-dures, mais elles ne se brisent pas sous la bille comme les résines tendres. Enfin, le pontianak, sur lequel nous avons attiré l'attention dès 1908, en signalant cette résine comme comparable aux types de manille les moins durs, nous a donné une dureté inférieure à celle de la manille tendre.

Pour nous rendre compte de l'influence de la température, nous avons mesuré les duretés à 0° et à 25° et voici les résultats obtenus

I. *Résines dures.*

	Dureté 5 secondes.		Dureté 10 minutes.	
	à 0°	à 25°	à 0°	à 25°
Zanzibar	20.0	24,0	22,0	26.0
Madagascar	22,0	24,0	22,5	24,5
Demerara	23,0	23,0	23,0	23,0

II. *Résines demi-dures.*

Congo dur	22,0	25,0	22,5	25,0
Kamerun	22,0	24,0	24,0	26,0
Benguela	23.0	25,5	23,0	25.5
Angola rouge	22.5	25,0	23,0	25,5
Kissel	22.0	23,0	24,0	26,0
Brésil	22,0	24,0	23,0	25,0
Angola blanc	23,0	26,0	26,0	28.0

III. *Divers.*

	Dureté 5 secondes		Dureté 10 minutes.	
	à 0°	à 25°	à 0°	à 25°
Succin ambré......	21.0	23,5	21,5	24.0
— laiteux......	28,5	29,5	28,5	29,5
Kauri busch......	25,0	30,0	27,0	45.0
— récolte..	35,0	42,0	36.0	48.0
Manille dure........	24.0	29,0	24.5	32.0
— tendre.......	30.0	32,5	44,5	48.0
Pontianak..........	66,0	72.0	78,0	92.0

Comme il était facile de le prévoir, l'influence de la température est très sensible pour les résines peu dures, mais elle est encore marquée pour les résines les plus dures, à l'exception de la demerara dont la dimension de l'empreinte ne varie pas pour un écart de 25°.

CHAPITRE V

ANALYSE ET COMMERCE DES GOMMES A VERNIS

ANALYSE

L'analyse des gommes à vernis est toujours une opération délicate. On a indiqué différentes méthodes basées sur l'action des solvants ou sur des réactions colorées.

La détermination d'un certain nombre de caractéristiques conduit à des chiffres qu'il est toujours important de déterminer pour essayer de définir une variété douteuse ou pour confirmer une opinion uniquement basée sur l'examen extérieur du produit. Il convient, néanmoins, de remarquer que ce simple examen extérieur permet aux praticiens expérimentés de porter un jugement rarement en défaut, tout au moins pour les résines courantes.

Analyse par examen des solubilités. — Schmidt et Erban ont indiqué la marche suivante (1) :

A. *Solubilité complète dans l'alcool.*

Soluble dans la benzine.	Insoluble dans CS^2.		*Benjoin.*
	Soluble dans CS^2.	Solide	*Colophane.*
		Consistance de baume.	*Téréb. de Venise.*
		— d'onguent.	*Élémi.*
Presque insoluble dans la benzine.	Soluble dans l'éther		*Sandaraque.*
	Insoluble dans l'éther		*Gomme-laque.*

B. *Solubilité partielle dans l'alcool.*

Soluble dans la benzine.	Soluble dans l'éther		*Mastic.*
	En partie soluble dans l'éther.	Partiellement soluble dans alcool méthylique	*Dammar.*
		Insoluble dans alcool méthylique	*Asphalte.*

(1) HALLER, *Memento du chimiste*, p. 600.

Partiellement soluble dans la benzine..	Soluble dans alcool amylique........		*Angola blanc fondu.*
	Partiellement soluble dans alcool amylique.......	Partiellement soluble dans ligroïne	Solution rouge. *Sang-dragon.*
			Solution jaune. *Gomme-gutte.*
		Insoluble dans ligroïne...........	Partiellement soluble dans acétone. *Storax.*
			Presque insoluble dans acétone. *Angola rouge fondu.*

C. *Presque ou entièrement insoluble dans l'alcool.*

Soluble dans benzine..................................			*Succin fondu.* *Zanzibar fondu.*
Partiellement soluble dans benzine.	Soluble dans alcool amylique...........		*Angola blanc.*
	Partiellement soluble dans alcool amylique........	Partiellement soluble dans CS^2......	*Angola rouge.*
		Insoluble dans CS^2.	*Zanzibar.*
Presque insoluble dans benzine................................			*Succin.*

Nous avions essayé, à la suite des différentes déterminations que nous avons faites sur les solubilités d'un très grand nombre de résines, d'essayer de dresser un tableau analogue à celui de Schmidt et Erban, mais portant sur plus de résines essayées avec un plus grand nombre de dissolvants; nous y avons renoncé parce qu'il ne nous a pas paru possible de le dresser complètement. Nous pensons, en effet, que pour avoir recours utilement à une pareille méthode il faudrait pouvoir séparer nettement les résines en *solubles* et *insolubles* et que rien n'est plus difficile à apprécier que des différences entre *peu solubles*, *partiellement solubles* et *presque entièrement insolubles.*

Prenons par exemple la dammar. Dans le tableau ci-dessus, on la donne comme soluble dans la benzine ; or, il y a des variétés qui laissent jusqu'à 18 p. 100 d'insoluble. On la donne également comme en partie soluble dans l'éther et certaines variétés sont solubles dans les proportions de 96 à 99 p. 100.

On ne peut donc se fier au tableau pour une recherche sérieuse.

	CCl⁴	ÉTHER	ALCOOL	Am OH
Gomme Manille friable (1)	Peu soluble	Solution incolore	Solution trouble incomplète	Peu soluble
Copal (1) (?) (Pf, 85-132)	*Idem*	Très soluble	Pas très soluble	Solution trouble orangée incomplète
Copal tendre Singapour (1)	*Idem*	*Idem*	Soluble	*Idem*
Gomme-laque cerise	Légt soluble violacé	Assez soluble colorat. jaune	Très soluble	Solution incomplète acajou
Gomme-laque écailles (2)	*Idem*	Pas très soluble	Soluble	Peu soluble à froid la masse gonfle beaucoup
Gomme-laque orange écailles (2)	*Idem*	*Idem*	*Idem*	*Idem*
Gomme-laque blanchie	Très légt soluble	Peu soluble	Assez soluble trouble	Solution incomplète
Gomme-laque S (3)	Assez soluble	*Idem*	Très soluble	Très soluble
Ambre jaune	*Idem*	Insoluble	Très peu soluble	Très peu soluble
Oliban	*Idem*	*Idem*	Peu soluble	*Idem*
Sandaraque larmes	*Idem*	Très soluble	Soluble	Peu soluble
Gomme mastic	Soluble	Soluble	*Idem*	Soluble
Gomme Dammar	Très soluble	*Idem*	Peu soluble	Peu soluble
Gomme-gutte grains	Assez soluble	Peu soluble	*Idem*	*Idem*
Benjoin Sumatra	*Idem*	Soluble	*Idem*	Solution incomplète
Storax Calamite	Soluble	Peu soluble	*Idem*	*Idem*
Sang dragon	Solution rouge	Solution trouble brune	Solution incomplète acajou	Peu soluble
Gomme accroïde rouge grains	Assez soluble	Solution jaune incomplète	Pas très soluble	Solution rougeâtre reflet vert à la surface. la partie non dissoute est fortement décolorée
Accroïde	Presque insoluble	*Idem*	*Idem*	
Accroïde jaune	*Idem*	*Idem*	*Idem*	
Résine Yacca	Peu soluble	*Idem*	Solution incomplète acajou	Pas très soluble
Résine Bordeaux	Très soluble	Très soluble	Entièrement soluble	Pas complètement soluble
Résine Venise	Assez soluble	*Idem*	Très soluble	Très soluble
Colophane brune	Soluble	Soluble	Soluble	Soluble
Térébenthine de Bordeaux	*Idem*	Très soluble	Très soluble	Presque insoluble
Térébenthine de Venise	*Idem*	*Idem*	Peu soluble	Soluble
Elémi	Très soluble	*Idem*	*Idem*	Très soluble
Gomme ammoniaque	Soluble	Assez soluble	*Idem*	*Idem*
Copal factice	Peu soluble	Soluble	Insoluble	Insoluble
Métakalines de la Maison Bayer (4)	Presque insoluble	Très soluble	Complètement soluble	Solution incomplète verte virant au brun à l'air

(1) L'échantillon de copal qui nous a été procuré ne portait malheureusement aucune indication de provenance : des résultats différents de ceux signalés pourraient être constatés avec d'autres provenances. Le point de fusion a été observé en mettant un petit éclat sur un bain de mercure et en examinant à la loupe ce qui se passe, lorsqu'on élève la température : Le 1er des chiffres indiqués est le point pour lequel le produit commence à se ramollir, c'est-à-dire dont certaines portions entrent en fusion ; le 2e chiffre est le point de fusion total. Par cette méthode nous avons trouvé pour la gomme Manille friable Pf 112-118°C et pour le copal tendre de Singapour : 54-95.

(2) La gomme-laque est très soluble dans l'ammoniaque à 30°C et quelquefois peu soluble dans l'alcool à 10°C.

(3) De la maison Vernet à Entschede (Hollande), produit factice.

(4) Solutions éthérées et alcooliques jaunes ou orangées suivant les marques.

Traiter 5 grammes du produit par 20 centimètres cubes d'ammoniaque pure à 22° Bé. Laisser macérer environ 150 heures en agitant 2 fois par jour.

Produit entièrement *soluble*.

Solution fortement colorée, produit
Produit soluble dans l'éther. Éten
de l'eau (3 vol.) verser quelq
Liqueur trouble vert sale (cara

Liqueur trouble *orangée* ou fra
jaune vif. Traiter quelques ce
cubes par 3 volumes eau, agit
2-3 gouttes SO^4H^2 pur 66°

Produit incomplètement soluble ; la liqueur surnageante est *trouble*.

Liqueur trouble laiteuse.
Appliquer le même traitement q
dessus SO^4H^2 sur sol. ammon.

Liqueur *rouge sang*, partie insolu
Solution *jaune* t
l'alun de fer à
Solution *jaune vif*
d'un jaune plus

Produit plus ou moins soluble ; mais la liqueur surnageante est toujours *limpide*

Liqueur *brune* ou *orangée*. Traiter la matière primitive par 20 fois son poids d'alcool à 90°.

Solution *brune* ou *orangée*. Appliquer le traitement sulfurique sur la solution ammoniacale.

Liqueur nettement *jaune*. Traiter la matière primitive par l'éther.

Produit *soluble* dans l'éther. Traiter la matière primitive par CCl^4.

Produit *insoluble*

Liqueur à peu près *incolore* ; appliquer le traitement sulfur.

Léger trouble.....
Coloration rose pa
alcoolique par sol
de potassium pu

Liqueur *verte* virant au ton « pel

Produit complètement *insoluble*. On applique le traitem
par excès d'acide. On traite la solution alcoolique par I

Max Bottler a dressé deux tableaux résumant l'action des dissolvants suivants : tétrachlorure de carbone, α-dichlorhydrine, méthyléthylcétone, hydrate de chloral et terpinéol sur les copals Angola, Congo, Benguela, Kamerun, Sierra-Leone, Zanzibar, Dammar, Brésil, Kauri, Mastic, Sandaraque, Gomme-laque et Manille.

On laisse en contact, à 15-18°, pendant huit jours, 1 partie de

(1) Quand on a affaire à des produits pulvérisés, on peut déceler les mélanges de copals avec des résines à bas prix (Bordeaux, Venise).

1° Par le point de fusion final : colophane 83° C, copal 90.

2° En traitant par 20 volumes d'alcool puis par quelques gouttes de formol la portion de copal dissoute précipite, mais le précipité persiste après agitation ; dans le cas de la résine le précipité disparaît par agitation.

(2) Une goutte de SO^2H^4 pur 66 sur la térébenthine de Venise donne une coloration jaune virant au brun orange presque instantanément.

Dans le cas des térébenthines de Bordeaux le brunissement est lent ; enfin dans les mélanges le brunissement est d'autant plus lent qu'il y a plus de térébenthine de Bordeaux.

(3) La sandaraque donne, en solution alcoolique, des précipités coagulés avec la plupart des réactifs (alun, acétate de Pb, iode alcoolique). La gomme laque blanchie donne de petits précipités pulvérulents. La sandaraque est totalement soluble dans l'alcool ; la gomme mastic y est peu soluble, du moins à froid.

(4) On falsifie quelquefois la gomme gutte pulvérisée avec de la résine : en traitant la solution alcoolique par l'alun de fer on a un procédé quantitatif de reconnaître la pureté du produit : le précipité obtenu est d'autant moins noir qu'il y a moins de gomme-gutte. La présence d'amidon dans une gomme-gutte pulvérisée se décèle par la réaction classique du bleuissement de l'iode.

(5) La gomme-laque pulvérisée commerciale contient souvent de la sandaraque, de la colophane, de la résine yacca, de l'accroïde rouge. On peut déceler qualitativement ces impuretés en traitant pendant deux heures à 80° C quelques grammes de produit avec cinq fois son poids d'eau et 25 p. 100 du poids de borax : seule la gomme laque est complètement solubilisée. Filtrer, laver le résidu, traiter par l'éther qui dissout la colophane (traiter à froid par digestion par exemple). Le résidu est alors dissous dans l'alcool, on y ajoutera un peu de nitrite de soude et d'acide chlorhydrique à 1. p. 100 ; dans le cas de la résine accroïde seul le précipité chamois blanchit avec le temps, dans le cas de la résine yacca seule il ne blanchit pas : si ces deux corps sont mélangés on a une décoloration partielle.

Enfin en reprenant de la solution alcoolique par l'acétate de Pb ou l'alun, on reconnaît, si l'on a un précipité coagulé, la présence de la sandaraque.

La maison Vernet (Entschie de Hollande) a vendu sous le nom de gomme-laque S un produit ayant toutes les propriétés de la gomme-laque. Sur KOH auréole brune et non violacée.

Les gommes cerises sont classées ici parmi les gommes-laques.

(6) Sang-dragon sur SO^2H^4 coloration jaune vif ; sur KOH, virant à l'orangé ; benjoin et storax ; coloration plus ou moins verdâtre.

(7) Pulvérisés, les benjoins et storax sont quelquefois difficiles à différencier, ceux-là ayant une odeur masquée par celle des storax ; cependant le benjoin projeté sur SO^4H^2 donne une coloration pourpre ; les storax donnent des marrons vifs. Enfin IK dans les solutions alcooliques donne un précipité notable mais fugace.

(8) L'ambre jaune, presque toujours un peu soluble dans Am OH, se trouvera plus souvent dans le groupe précédent.

Nota. — Dans la recherche des mélanges se préoccuper avant tout du prix des matières premières : les adultérations sont toujours faites pour abaisser la valeur de la marchandise aux dépens du client (sauf demandes expresses bien entendu).

copal en poudre et 5 parties de dissolvant. Tous les copals examinés se comportent à peu près de la même façon (1).

M. M. Gillet a publié toute une série de renseignements que nous reproduisons au tableau de la page 183 (2).

Les solubilités indiquées ont été constatées à 18°C, après quarante-huit heures de contact, en agitant toutes les deux heures pendant 6 jours. Pour une partie en poids de résine, il a été employé : 20 volumes d'ammoniaque à 22°B, 20 volumes d'alcool à 90°, 60 volumes de tétrachlorure de carbone et 100 volumes d'éther.

« Le *tétrachlorure de carbone* dissout environ 1,7 p. 100 de son poids de gomme mastic friable, gomme dammar, gomme-gutte, sang-dragon, résine de Bordeaux, colophane, élémi, térébenthine de Bordeaux et Venise.

« Le *chloroforme* agit de même : le sang-dragon y est moins soluble que dans $C\,Cl^4$, mais les benjoins et storax s'y dissolvent.

« L'*éther 66* dissout 1 p. 100 de copal, sandaraque, gomme mastic, gomme dammar, benjoin, résines de Bordeaux et de Venise, colophane brune, élémi, métakalines (Bayer), térébenthine de Bordeaux et de Venise.

« L'*alcool 90* dissout 5 p. 100 de gomme-laque blanche, gomme cerise, sandaraque, sang-dragon, résines de Bordeaux et Venise, térébenthine de Bordeaux, colophane brune, métakalines Bayer.

« Et à 60°C, gommes-laques, storax, benjoins, gomme accroïde.

« L'*ammoniaque 22°B* dissout 5 p. 100 de gomme-laque S (factice), élémi.

« Et à 50°C, gommes-laques, gommes ammoniaques ».

Les solubilités ainsi obtenues le sont dans des conditions tout à fait différentes de celles où nous nous sommes placé dans nos expériences décrites dans un précédent chapitre. D'autre part, l'auteur ne donne que des indications vagues : *peu*, *très*, *assez* soluble, un peu complétées, il est vrai, dans les notes.

Pour les copals proprement dits, il n'y a que deux déterminations, sur deux variétés insuffisamment désignées.

(1) Solubilité des résines dans divers dissolvants (*Journal de pharm. et de chim.*, II, 1907, p. 224).

(2) Contribution à l'étude de quelques produits susceptibles d'entrer dans la fabrication des vernis (*Revue Chim. indust.*, février 1919).

Avec les solutions alcooliques, M. Gillet a fait des observations en opérant comme suit :

« Prendre environ 5 centimètres cubes de solutions du produit, ajouter le réactif goutte à goutte sans excéder 10 gouttes (pour le formol qu'on emploiera à l'état commercial se contenter de 2 gouttes), ajouter ensuite l'excès s'il y a lieu. Les solutions des sels employées étaient des solutions à 10 p. 100 de sel cristallisé ; pour l'alun solution concentrée. L'acide nitreux naissant est obtenu en mettant dans la solution alcoolique de résine un cristal de NO^2Na puis ajoutant 2 gouttes HCl en solution à 1 p. 100. L'iode est en solution alcoolique à 10 p. 100.

« Par « rien » nous entendons « rien d'apparent » (ni précipité, ni trouble, ni changement de coloration).

« Tous les précipités obtenus par $Cr^2O^7K^2$ paraissent jaunes et sont blancs après lavage ».

Quand on fait macérer 5 grammes de résine dans 100 centimètres cubes d'ammoniaque pure à 22°B, pendant cent quatre-vingts heures, on obtient une solution sur laquelle on examine l'action de l'acide sulfurique. A 1 centimètre cube de cette solution, on ajoute 4 centimètres cubes d'eau, puis, goutte à goutte, 4 à 5 gouttes d'acide sulfurique. On note l'aspect du précipité (quand il s'en produit un) et l'aspect de la liqueur.

Le tableau des pages 184 et 185 donne les caractères indiqués par M. Gillet pour quelques résines.

Réactions colorées. — Hirschson a fait connaître la marche suivante (1) :

On emploie une solution de brome à 1 p. 20 dans le chloroforme ; une solution de perchlorure de fer à 1 p. 10 dans l'alcool à 95°, une solution d'iode dans l'éther de pétrole bouillant à 60° et de l'éther de pétrole bouillant entre 35 et 40°.

a) Le produit se dissout complètement dans le chloroforme et dans l'éther et la seconde solution se trouble par addition d'alcool.

Le perchlorure de fer trouble la solution alcoolique, mais le trouble disparaît en chauffant.

L'hydrate de chloral colore le produit en rouge violet : ***baume du Canada.***

(1) HALLER, Memento du chimiste, p. 601 à 604.

b) Solution partielle dans l'éther de pétrole ; coloration rouge violet avec la solution d'iode : *mastic.*

c) La solution alcoolique se colore en brun ou en verdâtre avec le perchlorure de fer. Le produit est soluble dans le carbonate de soude, en grande partie : il est coloré en rouge violet avec raies bleues : *résines et baumes de conifères.*

d) Solution incomplète dans l'alcool ; le carbonate de soude ne dissout pas ; la solution de brome donne une coloration verte et l'acide chlorhydrique une coloration violette ou bleue : *élémi.*

e) Dissolution incomplète dans l'alcool ; précipité avec le perchlorure de fer ne se dissolvant pas à chaud et insoluble dans l'éther : *Brésil.*

f) La solution éthérée est troublée par l'alcool ; l'alcool chlorhydrique colore en brun. le résidu de l'action de l'éther de pétrole est coloré en vert par l'hydrate de chloral : *Dammar.*

g) La solution alcoolique est précipitée par l'acétate de plomb et le précipité reste quand on chauffe : *sandaraque.*

h) Solution complète dans l'alcool, en rouge, colorée en brun foncé par le perchlorure de fer. L'acétate de plomb ne précipite pas. L'extrait chloroformique est incolore : *accroïde rouge.* Si la solution alcoolique est jaune : *accroïde jaune.*

i) La solution alcoolique n'est pas troublée par l'ammoniaque, mais colorée en violet ; l'acétate de plomb précipite en violet le mélange ci-dessus : *gomme-laque.*

j) Solution alcoolique incomplète ; la solution dans le chloroforme ne précipite pas par la solution de brome : *Manille.*

Le réactif d'Halphen (brome et phénol) donne des colorations variables avec les différentes résines en solutions concentrées. Quand ces dernières sont solubles dans le phénol, il suffit d'ajouter du brome.

E. F. Hicks a noté les colorations suivantes (1).

Résines.	Coloration.
Colophane	Violette.
Dammar	Brun à lilas brun.
Elémi	Bleu indigo, parfois violacé.
Kauri	Bleu azur passant au violet et au pourpre.

(1) Réactions colorées des résines (*The Oil and Colours Trade Journal*, 1911, p. 1343).

Résines.	Coloration.
Manille	Vert brunâtre passant au violet et au pourpre.
Mastic................	Brun rougeâtre.
Sandaraque...........	Violet permanent.
Gomme-laque.........	Incolore.
Zanzibar.............	Brun vif passant au violet brun et au chocolat.

Examen microscopique. — Nous avons pensé que l'on pourrait peut-être expliquer les différences de dureté des différentes résines par un examen au microscope de ces résines préparées en suivant la technique utilisée en métallographie. Cet examen a été poursuivi en même temps que la mesure des duretés (1).

Après un dégrossissage à la lime douce et à la meule tournante des lapidaires garnie de papier émeri n° 0, l'échantillon est poli à la meule à disque de feutre, arrosé avec de l'eau tenant de l'alumine en suspension (alumine, quatre heures). On obtient ainsi une surface lisse et brillante.

Le dégrossissage doit être fait avec beaucoup de soins, pour éviter un échauffement susceptible de ramollir la résine.

La surface polie est attaquée en déposant quelques gouttes de potasse alcoolique N/2, pendant quinze secondes. Puis on lave à l'eau et sèche à l'air comprimé.

Pour certaines résines donnant des micrographies peu nettes, la durée de l'attaque a été portée à trente secondes.

Nous reproduisons dans des planches spéciales quelques-unes des micrographies ainsi obtenues. En examinant ces micrographies qui proviennent de l'étude de plus de trente types de résines différents, on verra d'abord que chaque résine donne une image particulière. S'il y en a un certain nombre donnant des images peu différentes, d'autres, au contraire, sont très caractéristiques.

Pour toutes les résines tendres, on voit, on devine des lignes de rupture. Le Pontianak donne une image particulière qu'on retrouve toujours dans ses grandes lignes (nous reproduisons trois micrographies, prises avec trois échantillons différents). Ces micrographies

(1) P. Nicolardot et Ch. Coffignier, *loc. cit.*

Madagascar.

Demerara.

Kauri dure.

Manille tendre.

Pl. I. — Micrographies des gommes

permettent de concevoir que deux constituants se colorent l'un en brun, l'autre en noir et qu'ils doivent se séparer assez facilement sous l'action d'une charge.

Sur les micrographies de la kauri à ses trois états : kauri busch récolte, kauri busch et kauri dure, on peut suivre les progrès du vieillissement et de la fossilisation, caractérisés par une augmentation de la dureté.

L'accra et la sandaraque donnent des micrographies difficiles à expliquer : celle de l'accra a l'aspect d'une micrographie de gomme dure, ce qui ne correspond pas à la mesure de la dureté, mais est à peu près conforme à la place assignée à cette résine dans notre classification.

La comparaison des micrographies du mastic et de la sandaraque montre que cette dernière paraît plus dure que le mastic, ce qui est conforme aux idées des praticiens et en relation avec les points de fusion.

Les micrographies sont également très différentes, ce qui est intéressant à noter, en raison de l'usage fréquent de ces deux résines.

Il convient également de signaler l'aspect particulier du dammar Batjan qui apparaît, à l'examen direct, avec un magnifique éclat rouge feu.

Pour pouvoir tirer des conclusions certaines de l'examen micrographique des résines, il faudrait répéter les essais sur un très grand nombre d'échantillons de provenances différentes, mais d'origine certaine et constater que les micrographies obtenues sont bien caractéristiques pour chaque résine.

Caractéristiques. — On peut déterminer un assez grand nombre de caractéristiques des gommes à vernis ; les plus importantes sont la densité, le point de fusion, le chiffre de l'acide et l'indice de Köttstorfer.

DENSITÉ. — Il est excessivement rare de rencontrer une gomme dont la densité soit inférieure à 1.

La détermination de la densité est une opération qui demande beaucoup de soin dans le choix des morceaux qu'il convient de prendre propres et sans bulles d'air. Il faut éviter également l'adhérence de bulles d'air aux morceaux. Nous résumons ci-dessous

quelques densités obtenues par deux méthodes différentes, à la même température (1).

Gommes.	D'après Boulé (2).	Densités déterminées — Par la méthode du flacon	À la balance de Mohr
Zanzibar.....	1.0621	1.0457	1,050 clair. 1,050 foncé.
Angola rouge.	1.068	1.0599	1.072 1,072
Sierra-Leone .	1.0645	1,0714 1.0634	1.075 lav. color. 1,066 lav. claire.
Benguela.....	1.066	1.0766	1,062 foncé. 1,041 clair.

Gommes.	Densités déterminées — Par la méthode du flacon.	À la balance de Mohr.
Kauri (belle qualité).....	1,025	
Kauri (Dial)............	1,006	
Kauri (qualité courante).	1.047	
Madagascar............	1,046 à 1.049	1,058 à 1,059
Brésil..................	1,056	1,046 à 1,057
Manille 1/2 dure claire...	1,047	1.040
— dure foncée..	1,074	1.078
Colophane foncée.......	1.073	1,072
— claire.......	1.073	

M. Tixier a donné les chiffres suivants, obtenus par la méthode du flacon (3) :

Succin..................................	1.076
Zanzibar................................	1,0566 à 1.0602
Madagascar..............................	1.0539 à 1,0635
Demerara................................	1.0423
Kauri...................................	1,0430 à 1,0473
Benguela................................	1,0462 à 1,0549
Brésil..................................	1,0540 à 1,0749
Sierra-Leone............................	1,0659
Angola rouge............................	1,0583
— blanc.................................	1,0402 à 1,0625
Congo...................................	1,0457 à 1,0515
Manille.................................	1,0565 à 1,0698
Dammar..................................	1,0245 à 1,0470

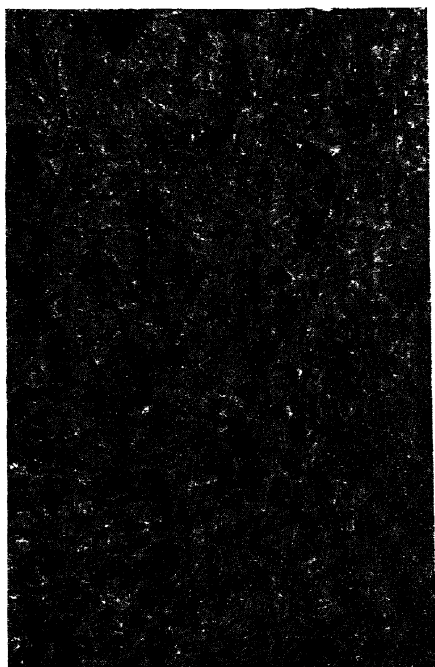
(1) Ch. Coffignier, Manuel du fabricant de vernis, p. 29 et 30.
(2) *Moniteur scientifique*, d'après *Dingler's Polytech. Journ.*, 1867, n° 9, 202.
(3) Essais sur les vernis (*Moniteur scientifique*, 1904, p. 418).

Pontianak.

Mastic.

Sandaraque.

Colophane.

Pl. II. — Micrographies des gommes.

Point de fusion. — Le bloc de Maquenne convient assez bien pour cette détermination qui n'est pas toujours aisée car, pour beaucoup de gommes, le point de fusion réel est fort difficile à apprécier, alors qu'on peut aisément reconnaître le point de ramollissement. Tous les chiffres que nous avons donnés précédemment ont été obtenus en employant le bloc de Maquenne.

Opérant également avec le bloc de Maquenne, M. Tixier, en employant la résine en poudre, fait trois déterminations (1) :

1° Le point de ramollissement, moment où la poudre s'agglutine.

2° Le point de transparence, noté au moment où la résine perd son opacité et devient transparente.

3° Le point d'effervescence nette, quand la gomme perd sa transparence et mousse.

Voici les résultats obtenus par l'auteur :

Succin	160	»	»
Zanzibar	125 à 139	149	176 à 184
Madagascar	108 à 110	136 à 142	144 à 177
Demerara	110	114	146
Kauri	104 à 106	109 a 116	128 à 131
Benguela	104 à 130	120 à 147	140 à 185
Brésil	72 à 85	88 à 130	126 à 135
Sierra-Leone	83	95	1[illegible]5
Angola rouge	114	134	145
— blanc	65 à 115	78 à 130	99 à [illegible]45
Congo	70 à 82	87 à 106	[illegible]75
Manille	68 à 106	95 à 118	10[illegible] à [illegible]25
Dammar	70	87	97

On peut voir combien ces chiffres sont différents de ceux que nous avons déterminés et de ceux de Bottler. Il apparaîtra évidemment comme très curieux aux praticiens que le copal de Madagascar fonde à plus basse température que celui du Congo.

Pour les asphaltes et produits similaires, Kraenner et Sarnow font fondre la substance au bain d'huile, dans un tube ouvert ayant 6 à 7 millimètres de diamètre et 10 centimètres de longueur. Après fusion, on laisse solidifier environ 5 millimètres de la prise

(1) *Loc. cit.*

d'essai, puis on introduit 5 grammes de mercure. Le tube ainsi préparé est chauffé dans un bain choisi d'après le point de fusion probable. La température est élevée progressivement et quand le mercure traverse la substance, on note la température qui est celle considérée comme point de fusion. Une légère différence dans la hauteur de la couche de mercure peut faire varier la température d'un demi-degré (1). Cette méthode pourrait être appliquée à beaucoup de résines.

CHIFFRE DE L'ACIDE. — Ce chiffre exprime l'acidité libre en acides résiniques solubles dans l'alcool.

On le détermine en filtrant une solution, dans l'alcool à 95°, de 1 gramme de résine et en titrant la solution filtrée par la soude alcoolique $N/_2$, en employant la phénolphtaléine comme indicateur. L'insoluble recueilli sur filtre taré est pesé, et l'acidité obtenue est ramenée à 100 de résine.

La dissolution dans l'alcool étant assez longue, il faut opérer dans un ballon avec réfrigérant à reflux. Quand on veut filtrer la solution obtenue, il arrive souvent qu'une partie de l'insoluble reste attachée au ballon. C'est pourquoi nous faisons toujours la détermination du chiffre de l'acide en dissolvant la résine dans une capsule en porcelaine, tarée au préalable ; nous laissons déposer et décantons la solution alcoolique. La même opération est recommencée deux fois et la capsule est séchée à l'étuve. On obtient ainsi facilement et exactement la quantité de résine non dissoute.

Le chiffre de l'acide est exprimé en milligrammes de potasse pour 100 de résine.

M. Tixier considère comme trop faibles les chiffres ainsi obtenus, en raison de l'insolubilité partielle ou totale des gommes dans l'alcool (nous avons vu que cette seconde affirmation est inexacte ; d'ailleurs, si l'insolubilité était totale, il n'y aurait pas de titrage possible). Il a proposé d'opérer ainsi : dissoudre la gomme en poudre dans 10 centimètres cubes de terpinéol bien neutre, en chauffant légèrement, ajouter 10 centimètres cubes d'alcool à 95° et titrer à la potasse alcoolique $N/_5$, en présence de phénolphtaléine. Le savon insoluble qui se produit avant la fin du titrage

(1) *Ann. de chim. anal.*, 1903, p. 227.

est redissous dans 8 à 10 centimètres cubes d'eau, en chauffant légèrement ; on termine alors le titrage. Nous verrons par la suite que la solubilité des gommes dans le terpinéol est loin d'être aussi parfaite que l'indique M. Tixier. Les chiffres obtenus par cette méthode sont les suivants, d'après l'auteur (1) :

Succin	81,48	(97.0)
Zanzibar	73.94 à 82.99	(93.0)
Madagascar	75,45 à 78.46	(78.5)
Demerara	93,55	(97,7)
Kauri	93,55 à 96,92	(70,9 à 83,1)
Benguela	72,00 à 130,24	(123.1)
Brésil	126,75 à 140.33	(123,0)
Sierra-Leone	114,68	(110,2)
Angola rouge	105.63	(128,3)
— blanc	108.64 à 115,50	(127,0)
Congo	117.70 à 123,73	(132,3)
Manille	143,35 à 167,49	(72,8 à 145.2)
Dammar	18,40 à 20.79	(19,9 à 59.6)

Nous rappelons entre parenthèses les chiffres que nous avons obtenus nous-mêmes en employant la méthode à l'alcool.

Marcusson et Winterfield ont proposé de remplacer l'alcool par un mélange à parties égales de benzène et d'alcool absolu, mélange permettant une dissolution beaucoup plus rapide des acides libres. Les auteurs prétendent qu'avec leur mélange ils dissolvent complètement Kauri, Manille, Mastic, Sandaraque et Elémi (2).

On fait bouillir au refrigérant à reflux 3 ou 4 grammes de résine pulvérisée avec 200 centimètres cubes du mélange. Les auteurs ont d'abord démontré l'exactitude de leur méthode en faisant quelques déterminations en double (3) :

	Alcool bouillant.	Benzol-alcool.
Zanzibar.	72,8	72.4
Succin...	32,6	33,1
Dammar.	24,8	24,8

(1) *Loc. cit.*
(2) Détermination de chiffre d'acide des résines (*The oil and colour Trades Journal*, 1909, n° 564).
(3) La détermination de l'acidité des résines (*Moniteur scientifique*, 1910, p. 270).

Puis ils ont donné les chiffres ci-dessous :

Kauri	65,6
Manille	141.8
Mastic	60.2
Sandaraque	136,7
Elémi	15,2

Pas d'indication sur les espèces examinées pour la Kauri et la Manille.

INDICE DE KÖTTSTORFER. — Cet indice fait connaître l'acidité libre, plus l'acidité résultant d'une saponification.

1 gramme de résine est traitée à l'ébullition, au réfrigérant à reflux, par 25 centimètres cubes d'une solution alcoolique de potasse $N/_2$. Après un quart d'heure d'ébullition, on ajoute 100 centimètres cubes d'alcool à 95° et on titre la potasse restée libre, en employant une solution d'acide chlorhydrique $N/_2$. Si on utilise n centimètres cubes de la solution acide, l'indice de Köttstorfer se calculera ainsi :

$$28,05 \times (25-n)$$

Pour la détermination de l'indice de Köttstorfer, l'emploi du terpinéol est impossible, en raison de l'action de la potasse alcoolique. M. Tixier opère donc en utilisant la méthode ordinaire, mais en ajoutant 10 centimètres cubes d'eau pour dissoudre le savon et en titrant l'excès d'alcali avec une solution d'acide sulfurique $N/_{10}$.

Cet auteur fait remarquer, avec juste raison, que la détermination de l'acidité sur les solutions alcooliques, en ramenant au poids de la résine employée, peut conduire à des indices de Köttstorfer inférieurs aux acidités, ce qui est illogique.

Les indices déterminés par M. Tixier sont les suivants : (nous rappelons, entre parenthèses, les résultats de nos déterminations)

Succin	130,10	(115,0)
Zanzibar	75,17 à 86.95	(70.1)
Madagascar	81,90 à 83.58	(65,9)
Demerara	98,10	(102,4)
Kauri	102.66 à 123,98	(73,0 à 89,7)
Benguela	73,50 à 137,90	(157,1)
Brésil	132,95 à 152.59	(133,3)

Sierra-Leone..........	115.56	(123.4)
Angola rouge.........	130.15	(131,8)
— blanc.........	115,50 à 129.59	(159,9)
Congo................	124.54 à 126.22	(131.8)
Manille...............	161.00 à 171,60	(87.0 à 185,1)
Dammar..............	20,75 à 23.56	(19.6 à 64,5)

Nombre d'iode. — On détermine le nombre d'iode sur la solution alcoolique seule ou sur la solution alcoolique accompagnée de l'insoluble.

On laisse en contact, pendant vingt-quatre heures, 1 gramme de résine et une solution d'iode ainsi préparée :

Iode bisublimé........	50 grammes.
Bichlorure de mercure..................	60 —
Alcool................................	1 litre.

Il faut employer assez de solution d'iode pour que la liqueur reste brune jusqu'à la fin de l'opération.

Ajouter ensuite une solution d'iodure de potassium à 100 grammes par litre, en quantité suffisante pour qu'il n'y ait pas précipitation d'iodure de mercure par addition d'eau distillée. Filtrer et titrer l'iode dans la liqueur filtrée, par une solution $N/_{10}$ d'hyposulfite de soude, en présence d'empois d'amidon. Faire un même titrage à blanc avec 10 centimètres cubes de la solution d'iode.

Soient : N le nombre de cent. cubes d'iode employés.
n' — — d'hyposulfite de soude employés au titrage.
n le nombre de cent. cubes d'hyposulfite de soude employés pour l'essai à blanc;

le nombre d'iode sera obtenu ainsi :

$$\left[\frac{N \times n}{10} - n'\right] \times 0.0127 \times 100.$$

C'est donc la quantité d'iode que peuvent fixer 100 grammes de résine.

Halphen (1) a donné les chiffres indiqués ci-dessous :

	Liquide et insoluble.	Liquide seul
Dammar......	63.5	63.4
Colophane....................	»	115.7

(1) La pratique des essais commerciaux. t. II.

Voici quelques autres déterminations faites par différents auteurs :

Succin	62.10
Demerara	50,36 à 54,66
Benguela	60.59 à 85.10
Sierra-Leone	63.49 à 138.35
Angola rouge	63.29 à 136.90
— blanc	129.66
Congo	58.41 à 59,12
Accra	61.00 à 62.19
Kamerun	65.25 à 69.96
Manille dure	90.60
Dammar	63.60 à 142.24
Colophane	112,01 à 172.60
Gomme-laque orange	15.80 à 17.70

Nous avons fait un certain nombre de déterminations en employant cette méthode, mais la réation colorée est si peu nette que nous avons obtenu, avec une même résine, des chiffres très différents.

INDICE MÉTHYLIQUE.— Max Bamberger nomme indice méthylique la quantité de méthyle qui se sépare quand on traite une gomme, à chaud, par une solution d'acide iodhydrique. Il se fait de l'iodure de méthyle qui est amené dans une solution alcoolique de nitrate d'argent ; on pèse l'iodure d'argent formé. Parmi les chiffres publiés par l'auteur, le kauri paraît avoir des groupes méthoxylés puisque son indice méthylique est de 7,1, tandis que des résines très différentes, comme zanzibar, dammar, colophane ont un indice méthylique nul (4).

BROME D'ADDITION ET BROME DE SUBSTITUTION. — Le principe de la méthode a été indiqué par Parker et Mac Hkiney (2). Dans un ballon bouché à l'émeri, de 500 centimètres cubes, on place de 0gr,250 à 1 gramme de résine, puis on ajoute 10 centimètres cubes de tétrachlorure de carbone et un excès d'une solution N/3 de brome dans le tétrachlorure de carbone. On laisse pendant dix-huit heures dans l'obscurité, le ballon étant entouré de glace. On soulève ensuite le bouchon (très peu) et on introduit vivement d'abord 25 centimètres cubes d'eau, agite, puis 20 centimètres

(1) *Monit. scient.*, mai et septembre 1891.

cubes d'une solution d'iodure de potassium à 20 p. 100. L'iode est déplacé par le brome en excès. On le titre, après addition de 75 centimètres cubes d'eau, à l'aide d'une solution d'hyposulfite de soude $N/_{10}$.

Quand le brome s'est fixé par substitution, il y a eu production d'acide bromhydrique ; il n'y en a pas quand il se fixe par addition.

Après titrage à l'hyposulfite, on sépare la partie aqueuse par décantation, on filtre et ajoute un peu d'hyposulfite de soude si la liqueur est bleue. On titre avec une solution de soude $N/_{10}$ en léger excès et on revient avec une solution $N/_{10}$ d'acide chlorhydrique, en présence de méthylorange.

En retranchant du brome total deux fois le brome de substitution, puisqu'il faut 2 de brome pour un de substitution :

$$XH + 2\,Br = XBr + HBr$$

on obtient le brome d'addition.

Les auteurs n'ont fourni des chiffres que pour une résine (?) (probablement la colophane) (1).

Brome total en dix-huit heures.........	206.5 à 211.7
— d'addition....................	0
— de substitution	103.25 à 105,85

Point de précipitation. — Ayant une solution alcoolique de résine, si on ajoute de l'eau, il se produit une précipitation, plus ou moins rapidement.

Si on prend 3 grammes de résine et 12 centimètres cubes d'alcool à 95°, et qu'on recueille 9 centimètres cubes de la solution filtrée. on peut mesurer. à l'aide d'une burette graduée, le nombre de dixièmes de centimètre cube nécessaires pour obtenir la précipitation. C'est ce que H. Wolff appelle *point de précipitation.* Quand on voit apparaître un trouble, il suffit d'une faible quantité d'eau supplémentaire pour obtenir la précipitation de la résine. Les déterminations suivantes de l'auteur sont faites sur des résines utilisées dans la fabrication des vernis à l'alcool (2) :

(1) Analyse des graisses et des résines *Monit scient.*, juin 1895.

(2) Examen des mélanges de résines. (*Les matières grasses*, novembre 1917 d'après *Farben Zeit. Chem. Abstr.*).

	Point de précipitation moyen.	Concentration finale à l'alcool.
	—	—
Manille molle	2,5	90°
— dure	1.5	92°,5
Colophanes claires	17.0	73°
— foncées	18	72°
Gomme-laque orange	27.5	64°
— citron	27,5	64°
— rubis	27.0	64°,5
Accroïde rouge	65,0	44°,5
— jaune	45,0	53°

Le point de précipitation d'un mélange de résines se rapproche de celui de la résine dont le point de précipitation est le plus bas. Ainsi, un mélange d'accroïde et de gomme-laque a un point de précipitation inférieur à 45 et un mélange de manille et de gomme-laque un point inférieur à 10.

Pour faire quelques réactions colorées, on ajoute 4 à 5 centimètres cubes d'eau et on filtre. Dans une portion du filtrat, quelques gouttes d'une solution de potasse donnent une coloration orange foncé ou brun s'il y a de l'accroïde, violette avec la gomme-laque. 5 centimètres cubes d'une solution à 3 p. 100 de chlorure ferrique dans l'alcool donnent une coloration brune ou noire avec l'accroïde et un précipité de même couleur avec la gomme-laque.

Un mélange des deux gommes ci-dessus, en solution alcoolique, additionné de $0^{cc},2$ d'eau en plus que la quantité voulue pour le point de précipitation, permet de séparer, par filtration, de la gomme-laque à peu près exempte d'accroïde.

Quand on trouve un point de précipitation inférieur à 15, on peut croire à la présence de copal (?); de 15 à 25, à la présence de colophane et supérieur à 30, à la présence d'accroïdes.

L'auteur a essayé une séparation grossière des résines par précipitations fractionnées.

Pouvoir rotatoire. — En étudiant spécialement les résines de scammonée, M. Guignes a déterminé le pouvoir rotatoire d'un certain nombre d'autres résines et voici les chiffres qu'il a donnés, pour les résines utilisées dans l'industrie des vernis (1),

(1) Analyse des résines de scammonée (*Bull soc. chim.*, I. 1908, p. 872).

Colophane	de — 6 à + 7°
Sandaraque ordinaire	+ 46°20′
— pure	de — 31 à + 34°
Mastic récent	— 29°30′
— 2e qualité	+ 21°50′

Analyse des asphaltes. — Nous avons donné plus haut quelques chiffres relatifs aux densité, dureté, point de fusion et action des dissolvants.

On peut également faire les déterminations suivantes :

Eau. — On chauffe jusqu'à 150°, pour faire disparaître la totalité de l'eau.

Cendres. — On incinère un poids connu dans un creuset de porcelaine.

Carbone fixe. — On opère sur 1 gramme, dans un creuset de platine, muni d'un couvercle. On chauffe 7 minutes, le creuset étant placé à 8 centimètres du bec et la flamme ayant environ 20 centimètres. On laisse refroidir le creuset dans un dessiccateur et on pèse. On calcine à nouveau complètement et on pèse les cendres. La différence entre les deux pesées donne le carbone fixe. Si les cendres tiennent du carbonate de chaux, il convient, avant de les peser, de les traiter par le carbonate d'ammonium en chauffant jusqu'à transformation de la chaux en carbonate.

Soufre. — Il existe du soufre libre et du soufre combiné. On dose le soufre total en mélangeant 1 partie d'asphalte en poudre fine à 3 parties d'un mélange à parties égales de nitrate d'ammonium et de magnésie calcinée. Le tout est chauffé au rouge dans un creuset de platine. On dissout ensuite dans l'acide chlorhydrique étendu et on précipite la solution par le chlorure de baryum.

Pour déterminer le soufre libre, on commence par épuiser au chloroforme qui laisse le soufre inattaqué. Sur le résidu, on enlève le soufre libre par épuisement au sulfure de carbone.

Action de l'acide sulfurique concentré. — En chauffant avec de l'acide sulfurique concentré, le brai de gaz est transformé en produits sulfonés solubles ; avec l'asphalte naturel, il se forme des composés d'addition insolubles.

Acidité. — En distillant 30 grammes de bitume, on recueille 2 portions d'environ 5 centimètres cubes. Après dissolution dans

l'éther et lavages à l'eau, suivis d'une addition d'alcool neutre, on détermine l'acidité de chaque portion. L'indicateur à employer est le bleu alcalin.

Voici quelques résultats obtenus (1) :

	Acidité.	
	1re portion.	2e portion
Asphalte de pétrole (Californie)...	0.2	0,2
— — (Roumanie ...	0.3	0,2
— — (Mexique).....	0.9	0,4
— de Syrie....	4,7	2.7
— Manjac..........	4.2	0,4
— des Bermudes..........	7.1	0,6
Gilsonite..................	4,3	0.0

Marcusson fait les déterminations ci-dessous (2) :

ACIDES LIBRES. — On précipite des corps neutres en ajoutant 200 centimètres cubes d'alcool à une solution de 5 grammes de bitume dans 25 centimètres cubes de benzène. Dans la solution décantée, on titre l'acidité à la soude alcoolique $N/_{10}$. Après addition d'un égal volume d'eau, on sépare les parties non saponifiées par agitation avec du benzène. La solution traitée par un acide minéral laisse précipiter les acides sous forme d'une masse résineuse, presque complètement soluble dans le chloroforme.

ANHYDRIDES D'ACIDES. — On réunit les substances non saponifiées et celles précipitées par l'alcool et on en sépare les acides comme il a été indiqué ci-dessus.

ASPHALTÈNES. — Les produits sur lesquels la soude n'a pas réagi sont repris par 10 centimètres cubes de benzène et la solution est versée dans 200 centimètres cubes d'essence de pétrole à point d'ébullition inférieur à 50°. La poudre brun foncé qui se précipite est lavée à l'essence de pétrole, séchée et pesée.

HUILE NON ALTÉRÉE. — La solution dans l'essence de pétrole, réduite à 50 centimètres cubes, est ajoutée à 25 grammes de terre à foulon, contenue dans une cartouche de Soxhlet. Par extraction à l'éther de pétrole, on obtient une solution dont l'évaporation fournit une huile visqueuse.

(1) MALATESTA. Le goudron et ses dérivés, p. 446.
(2) Composition chimique des asphaltes naturels (*Les matières grasses*, mars et avril 1917).

RÉSINES DE PÉTROLE. — Après l'épuisement précédent, on fait un second épuisement de la cartouche par le chloroforme et on évapore la solution.

Résultats obtenus :

	Asphalte brut de la Trinité.	Asphalte raffiné des Bermudes.
	—	—
	P. 100	P. 100
Acides libres	6.4	3.5
Anhydrides d'acides internes	3.9	2.0
Asphaltènes	37.0	35.3
Huile non altérée	31.0	39,6
Résines de pétrole	23,0	14.4

Les substances huileuses se composent d'hydrocarbures saturés et non saturés ; elles renferment peu de paraffine. Leur densité est inférieure à 1 et leur indice d'iode varie de 16,6 à 18.

Les résines de pétrole sont les produits de la première phase de transformation. Elles sont d'un brun rouge ou d'un brun noir, fondent au-dessous de 100° et sont solubles dans le chloroforme et l'éther de pétrole.

Les asphaltènes sont des produits de transformation des résines et résultent également de l'action de l'oxygène et du soufre sur les résines.

Le sulfure de carbone, le benzène et le chloroforme dissolvent les asphaltènes, dont la densité est supérieure à 1. Leur teneur en soufre varie de 7 à 13 p. 100 et leur indice d'iode de 27,8 à 40,2. Il paraissent être des dérivés polycycliques saturés, renfermant de l'oxygène et du soufre.

Les anhydrides d'acides et les acides, contenant également du soufre, se dissolvent dans l'alcool et le chloroforme. Les sels de sodium sont peu solubles. Les acides de l'asphalte brut de la Trinité ont les caractères suivants :

Indice d'acidité	98.5
— de saponification	120,4
— d'iode	22.4
Soufre	3,1 p. 100

EXAMEN MICROSCOPIQUE. — L'examen microscopique de quelques asphaltes a montré à C. Meinecke que les aspects étaient différents : masse jaune d'or avec parcelles de charbon dans le cas du

brai de goudron de houille ; masse jaune brun avec l'asphalte de Syrie, masse jaune brun avec parcelles de charbon dans le cas de l'asphalte de la Trinité.

Halphen et Spiers décèlent les brais dans les bitumes en opérant comme suit (1) :

Dissoudre 1 gramme dans 25 centimètres cubes de sulfure de carbone blanc, filtrer et laisser s'évaporer la solution en la plaçant dans un vase de 70 millimètres de diamètre et de 25 millimètres de hauteur.

Le résidu, examiné après vingt-quatre heures, se présente sous les aspects suivants :

Surface noire, brillante, avec craquelures nettes dans le cas des bitumes de Trinidad, gilsonite, bitume d'Amérique, bitume de Judée.

Même surface, mais ne se fendant pas, avec bitume d'Albanie, de Pont-du-Château, etc.

Surface noire mate, avec, souvent, partie claire au centre : brai de pétrole.

Surface noire brillante, avec dépressions ayant la forme de losanges : brai stéarique dur.

Les mélanges laissent des résidus assez différents dont les auteurs ont donné les descriptions.

Recherche de la colophane (2). — Traiter 250 grammes par 80 centimètres cubes de benzol et faire bouillir pendant une heure et demie avec 125 centimètres cubes de potasse alcoolique normale. Distiller le benzol et l'alcool. Faire trois épuisements successifs du résidu par 500 centimètres cubes d'eau, à l'ébullition pendant une heure. Concentrer à 200 centimètres cubes les extraits réunis, neutraliser à l'acide chlorhydrique, en présence de méthylorange, et évaporer à sec. Enlever le chlorure de potassium par l'eau froide et filtrer ; ajouter les croûtes sur le filtre en frottant avec du plâtre humide. Sécher, épuiser par l'alcool au Soxhlet pendant deux jours, de manière à avoir 200 centimètres cubes. S'il y a du

(1) Recherche des brais dans les asphaltes (*Ann. chim. analyt.*, 1914, p. 137).

(2) Wogrinz et Vari. Détermination de la teneur en résine dans les mélanges de résine et de brais (*Les matières grasses*, janvier 1920, d'après *Chem. Zeit.*, 1919, p. 506).

brai entraîné, on le lave à l'alcool froid. La solution contient toute la résine à l'état de colophane et de résinate de chaux. L'indice de saponification est déterminé en solution très étendue d'eau. Pour déterminer l'indice d'iode, on chasse l'alcool et on reprend par le chloroforme.

	Indice de saponification.	Indice d'iode.
Colophane	156,1 à 189,00	132,00 à 151,00
Résinate de chaux à 1 p. 100.	180,9 à 182,2	146,7 à 149,5
— — 5 p. 100.	177,5 à 179,6	146,9 à 150,5
Brai de pétrole	1,8	» »
Brai de houille	6,09 à 6,58	2,28 à 2,42

Deux bitumes ont été analysés par F. Mabery (1).

	Grahamite. P. 100	Gilsonite. P. 100
Matières volatiles	44,52	56,00
Carbone fixe	38,99	34,00
Cendres	5,54	0,02
Soufre	2,05	»
Azote	»	1,05

Distillés dans le vide, ils donnent des hydrocarbures appartenant aux séries C^nH^{2n} et C^nH^{2n-2}.

Résines brutes et résines purifiées. — Rudling appelle résines purifiées celles qu'il obtient en faisant passer un courant de vapeur d'eau dans une solution alcoolique de résine brute et en séchant le précipité à 100°.

Il a donné les caractéristiques suivantes (2) :

	Eau.	Insoluble dans l'alcool.	Indice d'acide. Résine brute.	Indice d'acide. Résine purifiée.	Indice de saponification. Résine brute.	Indice de saponification. Résine purifiée.
Laque ordinaire	3,79	14,40	39,2	56,0	212,8	226,8
Laque en grain	2,63	10,69	53,0	56,0	218,4	224,0
Accroïde jaune	5,65	0,03	82,3	64,0	98,0	106,0
— rouge	4,90	5,26	18,5	25,0	64,4	106,0
Sandaraque	2,00	0,54	137,2	137,8	162,4	170,8
Manille friable	2,10	2,30	136,6	150,0	187,6	187,6
— dure	1,68	3,39	138,9		215,6	
Colophane française	0,80	0,10	169,7		177,8	
— américaine	0,75	0,20	73,9		121,8	
Elémi	0,20	0,10	22,4		28,0	

(1) La composition des différentes formes de bitumes naturels (*Bull. Soc. chim.*, t. II, 1918, p. 304, d'après *Ann. chem. soc.*, t. XXXIX, 1917).

(2) Indices d'iode, de saponification, d'acide et d'éther de quelques résines (*Moniteur scientifique*, 1906, p. 763).

Mélange de résines. — Quand on se trouve en présence d'un mélange de résines, l'identification des espèces est une opération presque impossible. On a bien proposé de déterminer, pour le cas d'un mélange de trois résines, le chiffre de l'acide, l'indice de Köttstorfer et le chiffre d'iode. Ayant déterminé qualitativement la nature des trois résines et connaissant les caractéristiques de chacune d'elles, la résolution d'une équation du 1er degré à trois inconnues devrait permettre de retrouver la quantité de chacune des résines contenues dans le mélange. Mais c'est là une pure spéculation.

Pour quelques cas particuliers, on a proposé des méthodes différentes.

KAURI ET DAMMAR. — Steward opère ainsi (1) : Les échantillons chauffés à 100° sont humectés avec 20 centimètres cubes de térébenthine américaine. Après évaporation à sec, on verse de l'éther, puis de l'alcool absolu et on pèse le résidu. Il est de :

66,60 p. 100 avec la kauri.
149,00 p. 100 avec la dammar.

Un échantillon douteux a donné 104 p. 100.

L'éther donne une solution que l'alcool absolu précipite. L'analyse d'un mélange se pratique ainsi : On épuise au Soxhlet, par l'alcool, 2 gr,5 de résine en poudre. La kauri est entièrement dissoute (?) ; il reste une partie blanche insoluble, provenant de la dammar. On sèche la cartouche, on la replace dans le Soxhlet et on épuise par le chloroforme qui dissout tout. La solution obtenue est évaporée dans une fiole tarée ; on ajoute de l'alcol, on sèche à 100° et pèse.

L'auteur a donné les résultats suivants :

	Kauri.	Dammar.
Soluble dans l'alcool absolu....	91,56	58,28
Insoluble dans l'alcool absolu, soluble dans le chloroforme..	0,00	36,40
Matières végétales............	3,08	3,24
— minérales...........	5,36	2,08
	100,00	100,00

(1) Recherche et dosage de la résine dammar dans la résine kauri (*Moniteur scientifique*, 1912, p. 769, d'après *Journ. of Society of chem. indust.*).

	Kauri 80 %. Dammar 20 %.	Échantillon.	Echantillon.	Échantillon
Soluble dans l'alcool absolu..	85,82	81,72	89,84	86.00
Insoluble dans l'alcool absolu, soluble dans le chloroforme.	7,30	8.80	1.60	7,84
Matières végétales..........	2.38	2,68	3,12	2.68
— minérales..........	4.50	6.80	5.44	3,48
	100.00	100,00	100.00	100.00
Pourcentage de dammar....	20.05	17,60	3,20	20,33

Là encore, aucune indication sur l'espèce de kauri et sur l'espèce de dammar ayant servi aux essais.

Gomme-laque et colophane. — On sait que l'addition de colophane à la gomme-laque se fait même dans les pays d'origine.

Pour rechercher cette fraude, Foerster emploie la réaction d'Halphen. La résine (2 grammes) est broyée au mortier avec du sable, puis on agite le mélange pendant dix minutes avec 15 centimètres cubes d'éther. Après évaporation, le résidu obtenu est mis dans une petite capsule et on verse dessus, peu à peu, en mouillant les parois, une solution de 1 partie d'acide phénique dans 2 parties de tétrachlorure de carbone.

Une solution de 1 volume de brome dans 4 volumes de tétrachlorure de carbone, approchée du résidu humecté, produit une coloration bleue, à l'endroit où tombent les vapeurs de brome. En insistant, la coloration passe au violet (1).

J. Sans utilise l'action du sulfate neutre de méthyle. On verse du sulfate de méthyle dans un tube à essais, on laisse tomber quelques fragments de résine et on chauffe légèrement. En présence de colophane, il se produit une coloration rose, devenant ensuite violet, puis violet foncé. Si on chauffe fortement, la coloration disparaît et l'ensemble prend une teinte légèrement brune (2).

Pour arriver à doser la quantité de colophane introduite dans le mélange, Langmuir en dissout 0gr,2 dans 20 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable, en opérant à chaud, dans un ballon de 250 centimètres cubes (3). Après dissolution complète, il ajoute

(1) Réaction colorée de la colophane (*Ann. de chim. analyt.*, 1909, p. 14).
(2) Sur une réaction colorée de la colophane (*Ann. de chim. analyt.*, 1909, p. 140).
(3) Dosage de la résine dans la gomme-laque (*Moniteur scientifique*, 1910, p. 274).

10 centimètres cubes de chloroforme, maintient à 21-24° et verse ensuite 20 centimètres cubes de liqueur de Wijs. En agitant le flacon bouché, la coloration obtenue est plus ou moins foncée, selon qu'il y a plus ou moins de colophane, Le flacon est laissé une heure dans l'obscurité, puis on ajoute 10 centimètres cubes d'une solution d'iodure de potassium à 10 p. 100 et titre à l'hyposulfite, en présence d'empois d'amidon. On fait un titrage à blanc pour avoir le terme correctif. Les indices d'iode de la colophane et de la gomme-laque étant respectivement 18 et 228, en appelant I l'indice d'iode trouvé, on a :

$$\text{Colophane p. } 100 = \frac{100\,(I - 18)}{228 - 18}$$

Hutin a indiqué les trois réactions qualitatives suivantes (1) :

1° 1 gramme de gomme-laque en poudre est saponifié avec le moins possible d'une solution de soude. Dans la solution étendue d'eau, verser un faible excès de sulfate de cuivre. En présence de colophane, il y a précipitation de résinate de cuivre qui colore l'essence de térébenthine en vert.

2° 1 gramme de substance se dissout entièrement dans 50 centimètres cubes d'une solution de borax à 10 p. 100, si la gomme-laque est pure. La colophane ne se dissout pas.

3° Un mélange de 1 gramme de gomme-laque avec du sable est traité par l'alcool à 97-98°. Après évaporation à sec, on gratte avec une spatule. Cette opération est répétée deux fois et les masses réunies sont épuisées par le chloroforme, pendant quatre heures, au Soxhlet. Seule la gomme-laque ne se dissout pas.

Au sujet de cette dernière réaction, nous ferons observer que, selon les types, nous avons pu dissoudre dans le chloroforme de 26 à 34 p. 100 de gomme-laque

COMMERCE

Le commerce des résines est fort important. Les principaux centres commerciaux sont Londres. Hambourg et Amster-

(1) Dosage approximatif de la colophane dans les gommes-laques (*Caoutchouc et gutta*, 1916, p. 8994).

dam. Au Havre, il arrive un peu de Madagascar et beaucoup de Manille (1).

Pour fixer les idées, non pas sur l'importance mondiale de la vente des résines exotiques, mais tout au moins sur le mouvement européen, nous avons réuni en deux tableaux les mouvements sur les marchés de Londres et de Hambourg, pendant ces dernières années. Ces tableaux ont été faits à l'aide de documents fournis par les maisons Watts de Londres et Grossmann de Hambourg.

Il ne faut d'ailleurs voir dans ces chiffres que des renseignements généraux où des erreurs ont certainement pu se glisser.

Marché de Londres.

	Manille et copals divers.	
	Importations. — kilos	Ventes — kilos.
Année 1900	3.167.280	3.155.310
— 1901	4.700.070	3.644.640
— 1902	4.267.980	4.634.730
— 1903	6.113.340	5.886.090
— 1904	4.595.580	5.816.880
— 1908	4.057.950	3.239.775
— 1909	2.845.575	3.265.425
— 1910	2.895.460	2.981.100
— 1911	3.826.350	3.608.775
— 1912	2.873.700	3.799.275
— 1913	4.058.100	4.339.050

	Kauri.	
	Importations. — kilos.	Ventes. — kilos.
Année 1900	1.597.320	1.449.930
— 1901	1.113.330	1.344.870
— 1902	1.103.130	1.471.860
— 1903	1.550.910	1.353.540
— 1904	1.162.290	1.281.420
— 1908	1.022.000	1.052.000
— 1909	583.000	736.000
— 1910	564.000	570.000
— 1911	699.000	652.000
— 1912	1.290.000	1.436.000
— 1913	935.000	636.000

(1) Ch. Coffignier, *Rapport au 1er Congrès d'agronomie colon ale.* Paris, 1906.

	Dammar	
	Importations.	Ventes.
	kilos.	kilos.
Année 1900	457.200	435.308
— 1901	241.900	367.600
— 1902	298.600	404.000
— 1903	410.700	397.300
— 1904	454.400	464.700
— 1908	492.150	418.950
— 1909	411.000	317.625
— 1910	510.600	440.400
— 1911	726.750	777.000
— 1912	714.300	683.100
— 1913	623.700	695.600

Marché de Hambourg (importation).

	Copals divers.
	kilos.
Année 1900	1.979.000
— 1901	1.761.700
— 1902	2.002.900
— 1903	2.255.900

	Dammar.
	kilos.
Année 1900	355.900
— 1901	346.700
— 1902	407.300
— 1903	531.400

	Sandaraque.
	kilos.
Année 1900	166.500
— 1901	157.100
— 1902	103.900
— 1903	153.200

Il était intéressant de savoir comment se répartit la vente des différentes variétés. Cette question, posée à différentes maisons, n'a reçu de réponse que d'une seule, importante maison anglaise, qui estime ainsi son écoulement annuel en France (pour 1904) :

	kilos environ.
Manille dure et demi-dure	100.000
— friable	40.000
Pontianak	25.000
Kauri	20.000
Madagascar	6.000
Zanzibar	4.000
Benguela	10.000
Angola	3.000
Sierra-Leone	1.000
Congo	20.000
Brésil	3.000
Dammar	5.000

On voit que les copals de Manille sont d'une vente très courante.

Les tableaux donnés en 1906 ont été complétés ci-dessus par l'addition des années 1904 à 1913, pour le marché de Londres, grâce à l'obligeance de la maison Watts. On comprend qu'il ne nous ait pas été possible de compléter de la même façon pour le marché de Hambourg.

La vente des différentes variétés, renseignement puisé à la même source que ci-dessus, se répartit de la manière suivante pour l'année 1913 :

	kilos.
Manille dure	130.446
— friable	128.567
Pontianak	54.436
Kauri	25.048
Madagascar	11.385
Zanzibar	302
Benguela	20.763
Angola	2.046
Sierra-Leone	néant.
Congo et Equateur	126.600
Brésil	226
Dammar	70.719
Accroïdes	6.210
Sandaraque	2.028

Les chiffres précédents montrent bien la très grosse importance prise par le copal Congo.

Nous ferons remarquer que les quantités données plus haut pour

le marché de Londres sont celles mises en *vente publique*. A côté, les négociants en font entrer directement d'assez sérieuses quantités sur lesquelles on n'a pas de renseignements. Nous reproduisons ci-dessous les conclusions de notre rapport.

« Le bas prix relatif de la manille explique l'importance des ventes. Voici, d'ailleurs, l'opinion que nous transmet un important négociant parisien : « Du reste, nos fabricants de vernis tendent à faire surtout du bon marché, ce à quoi ils n'arrivent qu'au détriment des matières premières employées par eux. Le copal de Madagascar étant d'un prix relativement élevé est par suite très délaissé par eux. »

« Cette opinion d'un autre négociant parisien montre pourtant tout l'intérêt du copal de notre colonie africaine : « Nous n'avons malheureusement pas de relations directes avec des maisons exportant des gommes de nos colonies ; nous en cherchons, car nous pensons qu'il nous serait possible de donner de l'extension aux gommes provenant de Madagascar, ces gommes nous sont demandées de plusieurs côtés. » Les représentants des maisons anglaises estiment également le copal de Madagascar. « La gomme Madagascar est une gomme très appréciée, mais plutôt rare et d'un emploi restreint... Les colonies françaises produisent donc des gommes qui, au lieu d'être importées directement en France, s'en vont à l'étranger pour revenir après en France à un prix supérieur pour le fabricant. On pourrait supposer cela de la gomme dite Madagascar que Londres fournit en assez grande quantité. *Mais* ce qu'on offre à Londres comme Madagascar ne vient pas de la colonie française, *mais* de la côte est d'Afrique qu'on appelle Mombassa. »

« Enfin, un autre représentant de maisons étrangères nous écrit :

« Étant données les qualités reconnues des copals de Madagascar et de Zanzibar, il est incontestable que si le prix en était moins élevé, la vente en serait plus active encore ».

« Il nous paraît donc bien démontré qu'il y a intérêt évident, devant des avis si semblables, à faire les efforts nécessaires pour que notre colonie de Madagascar envoie à la métropole tout ce qu'il sera possible de l'excellente résine qu'elle fournit. Ce que le Havre et Bordeaux offrent actuellement n'est rien comparativement à ce qui pourrait être fait.

« L'organisation de nos moyens de transport dans nos colonies paraît être également une question de premier ordre ainsi qu'il semble résulter de l'opinion suivante : « Au Congo, les Belges, beaucoup mieux outillés que nous au point de vue transport, empêchent aisément, jusqu'à nouvel ordre, l'importation de la gomme qui se trouve dans notre colonie. »

« Au point de vue du développement de l'exploitation de notre domaine colonial, il faut demander à nos colons s'occupant des résines de nous envoyer toujours un échantillon de plusieurs kilogrammes des résines nouvelles dont ils peuvent alimenter le marché. Quelques centaines de grammes sont adressés en pure perte, et c'est ainsi, malheureusement, qu'arrivent presque tous les types nouveaux. »

CHAPITRE VI

RÉSINATES ET LINOLÉATES

I. — RÉSINATES

Nous avons déjà signalé la préparation de résinates dans le but de durcir la colophane. Nous les étudierons ici dans un ordre d'idées général et spécialement comme siccatifs.

On peut obtenir les résinates par deux méthodes bien différentes : par fusion de la colophane avec divers oxydes métalliques (*résinates fondus*) ou par double décomposition entre une solution de résinate alcalin et une solution de sel métallique (*résinates précipités*).

Résinates fondus. — Les résinates fondus, de beaucoup les plus employés car ils reviennent à meilleur marché que les résinates précipités, s'obtiennent très simplement : dans une chaudière de dimensions appropriées on fond la colophane ; quand celle-ci est à l'état de fusion tranquille, on ajoute peu à peu, et en remuant énergiquement, l'oxyde métallique. On coule ensuite dans des moules.

Le résinate de zinc et le résinate de chaux sont des agents durcissants. L'addition de zinc peut faire monter le point de fusion de la colophane à 175° ; l'addition de calcium à 135°.

Pardeller a indiqué les proportions suivantes (1) :

Résinate de plomb.

100 kilos colophane
20 kilos minium ou litharge.

(1) Résinates métalliques (*Moniteur scientifique*, 1911, p. 526).

Résinate de calcium.

100 kilos colophane
6 kilos chaux en poudre
ou
10 kilos carbonate de chaux.

Resinate de manganèse.

100 kilos colophane
8 kilos hydrate d'oxyde de manganèse
ou
7kg,500 oxyde manganique
ou
6 kilos bioxyde de manganèse.

Résinate de zinc.

100 kilos colophane
8 kilos oxyde de zinc.

Les fabricants de vernis préparent généralement eux-mêmes leurs résinates qui servent surtout comme agents siccativants. Les résinates préparés dans le but de durcir la colophane sont obtenus pendant la fabrication du vernis.

Dans une publication plus récente (1), la fabrication et les propriétés des résinates ont été examinées plus en détail. Les températures de réaction indiquées sont les suivantes :

Pour la chaux et l'oxyde de zinc	180 à 200°
— l'oxyde de plomb (litharge) et le minium	185 à 210°
— l'hydrate de manganèse	210 à 220°
— le sulfate de manganèse	230 à 250°
— le bioxyde et le bicarbonate	260 à 280°
— l'oxydule et l'oxyde de cobalt	270 à 290°

Les proportions des divers oxydes sont :

Résinate de plomb :

100 kilos colophane
24 kilos litharge.

Résinate de manganese :

100 kilos colophane
10 kilos hydrate de manganèse

(1) Les résinates et linoléates métalliques (*Revue de chim. indust.*, mai et juillet 1919).

ou
8 kilos oxyde de manganèse
ou
7/8 kilos bioxyde de manganèse (à 75-80 p. 100 MnO^2).

Résinate de cobalt :
100 kilos colophane
5 kilos oxyde de cobalt pur
ou
6 kilos hydrate de cobalt
ou 8 kilos acétate de cobalt.

Résinate de zinc :
100 kilos colophane
6 kilos oxyde de zinc
3 kilos chaux (hydratée).

Résinate de chaux :
100 kilos colophane
7,5 à 8 kilos chaux (hydratée).

Résinate de plomb-manganèse, foncé :
100 kilos colophane
10 kilos litharge
4 kilos hydrate de manganèse.

Résinate de plomb-manganèse, clair :
100 kilos colophane
10 kilos acétate de plomb calciné
5 kilos borate de manganèse
ou
5 kilos oxalate de manganèse.

Résinate de plomb-manganèse-chaux :
100 kilos colophane
8 kilos litharge
4 kilos hydrate de manganèse (1)
2 kilos chaux (hydratée).

Résinate de zinc-manganèse-chaux :
100 kilos colophane
5 kilos oxyde de zinc
2,5 kilos chaux (hydratée)
3,5 kilos borate de manganèse.
ou
3 kilos oxalate de manganèse.

(1) On peut préparer facilement l'hydrate de manganèse (produit plus régulier et se dissolvant mieux que le bioxyde) en précipitant à 90° la solution *a* par la solution *b*.

a. Chlorure de manganèse	55 kgr.	*b.* Soude caustique	12kg.500
Eau..................	150 kgr.	Eau................	50 kgr.

Après ébullition, le précipité est lavé, filtré et séché à douce température.

Caractères des différents résinates :

DESIGNATION	FORME OU ASPECT	COULEUR	TENEUR HABITUELLE EN METAL
Résinate de plomb. fondu	Résinoide	Brun à brun foncé.	12-15 p. 100 Pb.
Résinate de manganèse fondu.	Opaque, transparent en couche mince.	Brun foncé.	2, 5-3, 25 Mn.
Résinate de plomb-manganèse fondu.	Id.	Id.	7-10 Pb ; 1,5-2 Mn.
Résinate de zinc fondu.	Morceaux ou poudre.	Jaune clair, brun ou blanc.	5-6 Zn ; général[t] 3, 5-4 Zn et 1-1,5 CaO.
Résinate de cobalt fondu.	Morceaux opaques.	Rouge foncé à noir.	4-4, 5 CaO.
Résinate de chaux fondu.	Résinoïde, transparent.	Comme celui de Zn.	2-3, 5 CaO.
Résinate de plomb précipité.	Poudre.	Jaunâtre.	18-20 Pb.
Résinate de manganèse précipité.	Id.	Rose ou rouge.	5,5-6 Mn.
Résinate de plomb-manganèse précipité.	Id.	Brunâtre ou rougeâtre.	7, 5-10 Pb ; 2-3 Mn.
Résinate de zinc précipité.	Id.	Blanc.	7-8 Zn.
Résinate de cobalt précipité.	Id.	Rouge.	5, 5-6 Co.
Résinate de chaux précipité.	Id.	Blanc.	5-5, 5 Ca.

Les proportions indiquées ci-dessus ne correspondent pas aux quantités de métal nécessaires pour une saturation complète de la colophane, ce qui s'explique, d'ailleurs, d'une part, par l'impossibilité d'obtenir une réaction complète et, d'autre part, par les pertes assez importantes en acides résiniques, pertes dues aux températures élevées qu'il faut atteindre dans certains cas.

Nous avons préparé un certain nombre de résinates, en travaillant dans une capsule en argent et en déterminant les pertes en acides résiniques, les indices d'acidité apparents et la solubilité dans l'essence de térébenthine des résinates obtenus (1).

Nous avons opéré sur 100 grammes de colophane blanche ayant les caractéristiques suivantes :

Indice d'acidité	171.1
— de saponification	173,9

(1) P. Nicolardot et Ch. Coffignier, Sur les résinates métalliques fondus (*Bull. soc. chim.*, t. I, 1920, p. 166).

Nous résumons ci-dessous les résultats que nous avons obtenus.

Résinate de calcium.

Chaux éteinte.	Température	Perte en acides résiniques.	Insoluble dans l'essence de térébenthine.	Indice d'acidité.	Observations
P. 100		P. 100	P. 100		
8	250-270°	13,5	4.3	60.8	Masse transparente.
12.3	250-270°	11.5	6,5	29,3	Id., avec un petit excès de chaux.

Résinate de plomb.

Litharge.	Températures.	Perte en acides résiniques.	Insoluble dans l'essence de térébenthine.	Indice d'acidité	Observations.
P. 100		P. 100	P. 100		
20	220-240°	20	1,80	65,5	Masse transparente.
29	190-200°	9,5	—	37.0	Id., avec un peu de litharge.
31	180-240°	11,5	—	34.2	Masse légèrement opaque avec un peu de litharge.
34	180-240°	12.5	—	28,9	Masse opaque avec de la litharge.

Resinate de manganèse.

Bioxyde de manganèse.	Températures.	Perte en acides résiniques.	Insoluble dans l'essence de térébenthine.	Indice d'acidité.	Observations.
P. 100		P. 100	P. 100		
6.5	250-270°	15.5	4,85	143,0	Masse jaune rougeâtre avec un peu de bioxyde.
7.5	260-270°	16.0	10.20	123,4	Masse rougeâtre avec du bioxyde.
8,5	260-290°	31,5	7.05	101,0	Prise en masse.

Résinate de cobalt.

Oxyde de cobalt	Températures.	Perte en acides résiniques.	Insoluble dans l'essence de térébenthine.	Indice d'acidité.	Observations.
P. 100		P. 100	P. 100		
4,5	250-270°	17,5	20.9	140,8	Masse noire brillante.
5,5	250-280°	18,5	19,8	119,6	Se prend en masse.
6,5	270°	12,0	31,5	118,5	— —
8,0	250-290°	16,5	48,1	107.5	— —
5.0	270-290°	32,5	15,9	123,4	Masse noire brillante.

Comme on peut le voir, la préparation du résinate de cobalt est difficile et ne peut se faire qu'à des températures très élevées, ce qui implique une perte notable en acides résiniques.

Nous avons dit plus haut que les indices d'acidité déterminés sur les résinates étaient des indices *apparents*. En effet, ces indices sont déterminés sur la solution alcoolique. Or, le résinate de plomb est seul à peu près insoluble dans l'alcool à 95°; les autres résinates sont plus ou moins solubles. Plus la solubilité dans l'alcool sera marquée, plus l'indice apparent sera élevé.

Nous donnons ci-dessous les insolubles que nous avons obtenus avec quelques dissolvants courants :

Résinate de plomb.

Alcool à 95°...	Solution incolore.	95 p. 100 d'insoluble.
Chloroforme...	— jaune paille.	Soluble.
Benzène.......	— —	—
Acétone.......	— incolore.	95 p. 100 d'insoluble.

Résinate de manganèse.

Alcool à 95°...	Solution jaune clair.	64 p. 100 d'insoluble.
Chloroforme...	— orangé.	14 — —
Benzène.......	— —	50 — —
Acétone.......	— jaune clair.	71 — —

Résinate de cobalt.

Alcool à 95°...	Solution violet clair.	62 p. 100 d'insoluble.
Chloroforme ..	— vert foncé.	6 — —
Benzène	— —	9 — —
Acétone	— trouble gris.	68 — —

Les insolubles dans l'essence de térébenthine sont trop élevés. par suite de la résinification de l'essence pendant le séchage et de la difficulté qu'il y a à faire partir les dernières traces d'essence.

C'est ainsi qu'un résinate complètement soluble nous a donné 1,5 p. 100 d'insoluble.

Les solutions de résinates dans l'essence de térébenthine (solutions à 5 p. 100) ont les couleurs suivantes (1) :

Résinate de calcium....	Orangé jaune 186.
— de plomb. ...	Orangé 106.
— de manganèse.	Rouge orangé 57.
— de cobalt.....	Très foncée ; en couche mince jaune verdâtre (jaune 229).

(1) D'après le *Code des couleurs*.

Résinates précipités. — Nous avons indiqué plus haut le principe de la fabrication de ces résinates.

Voici la méthode recommandée par Pardeller (1) :

Préparer d'abord un savon soluble de résine, en employant, pour 100 kilogrammes de colophane, une des deux solutions suivantes, la seconde étant la plus économique :

	1	2
Carbonate d'ammoniaque......	12kg,500	
Cristaux de soude............		34 kilos.
Eau....................... ..	300 litres.	300 litres.

La solution étant portée à l'ébullition, on y ajoute peu à peu la colophane, on continue à faire bouillir jusqu'à dissolution complète et on fait encore bouillir pendant une demi-heure. On ajoute, en quatre fois, 1 000 litres d'eau chaude. Quand la solution est trouble, on peut la clarifier en ajoutant très peu d'alcali.

Pour fabriquer un résinate de chaux précipité, par exemple, on verse dans la solution précédente, une solution de chlorure de calcium à 90 p. 100. contenant 15 kilogrammes de sel dans 200 litres d'eau. La précipitation doit être faite très lentement, sans cesser d'agiter. Le résinate est volumineux et léger ; il faut employer une grande quantité d'eau pour le laver. Pressé et séché au soleil, il se présente, après pulvérisation, sous l'aspect d'une poudre blanche, très légère. Les proportions et les prix de revient pour divers résinates précipités ont été donnés par l'auteur.

Résinate de plomb.

Nitrate de plomb	40 kilos.
Eau..................	250 litres.

Prix de revient : 82 à 103 francs (2).

Résinate de manganèse.

Solution de chlorure de manganèse.

Prix de revient : 43 à 65 francs.

Résinate de zinc.

Sulfate de zinc cristallisé	35 kilos.
Eau	200 litres.

Prix de revient : 43 à 65 francs.

(1) *Loc. cit.*

(2) Prix correspondant naturellement aux cours de l'année où a paru la publication.

Résinate de baryum.

Chlorure de baryum cristallisé.................. 30 kilos.
Se vend 1 franc le kilo.

Résinate de cadmium.

Solution de sulfate de cadmium.
Se vend pur 44 francs le kilo.

Résinate de chrome.

Solution de sulfate chromique.
Se vend pur 15 francs le kilo.

Résinate de cobalt.

Solution de sulfate de cobalt.
Se vend pur 25 fr. le kilo.

Résinate ferrique.

Solution de sulfate ferrique.
Se vend pur 5 fr. 65 le kilo.

Résinate de magnésium.

Solution de sulfate de magnésium.
Se vend pur 6 fr. 25 le kilo.

Résinate de nickel.

Solution de sulfate de nickel.
Se vend pur 12 fr. 50 le kilo.

Résinate d'argent.

Solution de nitrate d'argent.
Se vend pur 100 francs le kilo.

Résinate d'aluminium.

Solution de sulfate d'aluminium.
Se vend pur 10 fr. le kilo ; ordinaire, 1 fr. 25 le kilo.

Résinate d'uranium.

Solution de sulfate d'uranium.
Se vend pur 47 fr. 50 le kilo.

Résinate de bismuth.

Solution de nitrate de bismuth.
Se vend pur 35 fr. le kilo.

Les résinates purs se préparent en précipitant en présence d'un excès d'alcali. Les savons bien lavés sont étendus de beaucoup d'eau et on précipite les acides résiniques par un acide très étendu. Les acides bien lavés sont transformés ensuite en sels. Ce sont les

résinates alcalins purs qui sont le plus difficiles à préparer, par suite de leur solubilité et de la puissance avec laquelle ils retiennent de l'eau. C'est pourquoi le résinate de sodium pur coûte près de cinquante fois plus cher que le résinate ordinaire.

Résinates électrolytiques. — M. Vèzes a proposé de préparer les résinates par électrolyse (1).

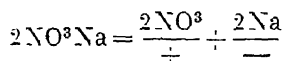
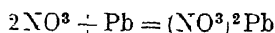
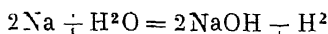
Dans une solution d'azotate ou de chlorure de sodium à 1 p. 100, il place une lame de plomb comme anode et une lame conductrice comme cathode, cette dernière étant complètement entourée de colophane en morceaux. En faisant passer le courant, l'électrolyse du nitrate de soude donne :

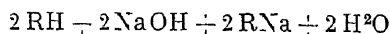
$$2NO^3Na = \frac{2NO^3}{+} + \frac{2Na}{-}$$

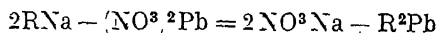
Il se fait au pôle + :

$$2NO^3 + Pb = (NO^3)^2Pb$$

et au pôle — :

$$2Na + H^2O = 2NaOH + H^2$$

Et la soude dissout la colophane :

$$2RH + 2NaOH + 2RNa + 2H^2O$$

En agitant le liquide qui contient un savon alcalin de colophane et du nitrate de plomb, il se précipite du résinate de plomb :

$$2RNa + (NO^3)^2Pb = 2NO^3Na + R^2Pb$$

On extrait le résinate qui est lavé et séché. Il suffit de remettre de la colophane, le nitrate de sodium étant régénéré. Un cheval-heure donne 8 kilogrammes de résinate de plomb.

II. — LINOLÉATES

Les linoléates sont surtout employés comme siccatifs. Leur préparation est assez délicate.

On prépare d'abord un savon d'huile de lin. M. Gouillon (2)

(1) *Bull. Soc. encour.*, 1906, p. 355.
(2) Traité de la fabrication des vernis, p. 232.

estime que la meilleure méthode de préparation du savon d'huile de lin est celle qui a été indiquée par M. Bignon.

A 100 kilogrammes d'huile de lin on ajoute 1 kilogramme de stéarine. On chauffe doucement, pour bien incorporer la stéarine ; on retire le feu et ajoute 90 litres d'eau, en remuant énergiquement, jusqu'à obtention d'une émulsion homogène. On pratique alors la saponification par addition de 100 kilogrammes de soude caustique à 30°B, en agitant jusqu'à prise en masse. On dispose dans la masse des bâtons allant jusqu'au fond de la chaudière et on abandonne le tout pendant trois heures.

Le rélargage se pratique en versant une solution saturée de 5 kilogrammes de chlorure de sodium, après avoir enlevé les bâtons. La masse est chauffée et énergiquement brassée jusqu'à fusion ; après une heure d'ébullition, on retire le feu et couvre la chaudière. Le lendemain, le savon surnage ; on écoule les eaux-mères qui contiennent l'excès de soude, la glycérine et des impuretés.

Le savon alcalin est dissous dans l'eau et on le transforme alors en linoléates divers.

Il n'est pas nécessaire d'employer une méthode aussi compliquée pour la fabrication du linoléate de sodium. Nous en avons préparé assez facilement, sans addition de stéarine :

L'huile de lin est chauffée au-dessus de 100° et on commence la saponification avec une lessive de soude marquant 6°B ; on peut ensuite prendre une lessive marquant 10°B.

Quand toute la lessive a été ajoutée, on continue à faire bouillir et quand la masse devient trop épaisse, on ajoute un peu d'eau.

L'opération est longue, mais la saponification se fait très bien.

Quand la saponification est terminée, on sépare le savon par rélargage, avec une solution concentrée de chlorure de sodium. Faire un second rélargage pour avoir un savon très propre.

On peut utiliser aussi les acides gras de l'huile de lin. On fait couler les acides fondus (100 kil.) dans une solution bouillante de carbonate de soude (17^{kg},500 de carbonate). On modère les additions d'acides pour éviter les débordements. Quand les 100 kilogrammes d'acides ont été introduits, on ajoute, pour terminer la

saponification, la solution suivante, en continuant la cuisson :

Soude caustique.	1kg,500
Eau............	3 litres.

Quelle que soit la méthode, vérifier la neutralité du savon produit, par une solution alcoolique de phénolphtaléine. Si la réaction est fortement alcaline, ajouter une nouvelle quantité d'acides gras jusqu'à obtenir une teinte rose clair.

La précipitation de la solution de savon alcalin est faite par une solution d'un sel métallique (solution à 10 p. 100), dans une chaudière à agitateur. On emploie généralement les quantités suivantes de sel, pour 100 kilogrammes d'huile de lin (1) :

	60 kilogrammes	acétate de plomb,
ou	50	nitrate de plomb ;
	55	chlorure de manganèse cristallisé,
ou	50	sulfate de manganèse ;
	60	sulfate de zinc cristallisé,
ou	28	sulfate de zinc déshydraté ;
	65	chlorure de cobalt cristallisé ;
	21	chlorure de calcium.

L'opération se pratique vers 50°. Après avoir ajouté la presque totalité de la solution métallique, on prélève un échantillon du liquide filtré et on y ajoute un peu de la solution métallique : s'il n'y a qu'un léger trouble, c'est que la précipitation est terminée et on garde ce qui reste de solution pour une autre opération. Quand on constate un trouble notable, continuer à ajouter de la solution.

Si on ne constate aucun trouble, il peut y avoir déjà un excès de solution métallique, ce qu'on vérifie par addition de la solution de savon. C'est ainsi qu'on arrive à une précipitation normale.

Le savon métallique, après lavage par décantation, est filtré. On le sèche à l'étuve, mais il est impossible de lui faire perdre toute son eau ; il en contient toujours de 5 à 6 p. 100.

C'est pourquoi les produits commerciaux se présentent sous l'aspect de masse, ayant une apparence grasse.

Avec l'huile de périlla et l'acide périllique, on peut obtenir des

(1) Résinates et linoléates métalliques (*Revue chim. indust.*, juillet 1919).

périllates de plomb, de cobalt et de manganèse qui sont de bons siccatifs. Les vernis qui en contiennent s'éclaircissent vite.

L'huile de Chine donne un tungate de plomb, utilisable également comme siccatif.

Ces divers sels gras employés dans les vernis conduiraient à une siccativité moins bonne dans l'air humide que celle obtenue avec les anciens siccatifs (1).

D'après P. Krauss, les composés cobalteux n'ont aucune valeur siccative, tandis que les composés cobaltiques constituent d'excellents siccatifs.

Nous donnons ci-dessous un tableau faisant connaître le mode d'emploi des résinates et linoléates. Nous y avons joint l'acétate de cobalt qui peut servir à la préparation d'huiles siccatives.

Quand on emploie ces produits pour siccativer des vernis, il est avantageux de les introduire sous forme de solution dans l'essence de térébenthine, avant l'addition de l'essence.

	Pourcentage.	Température.
	P. 100	
Linoléate de plomb	2	150°
— de manganèse	2	160°
— de cobalt	1 — 1,5	140°
Résinate de cobalt fondu	3	140°
— de plomb fondu	2 — 3	150°
— — précipité	2 — 3	150°
— de cobalt —	2	140°
Acétate de manganèse	1.5	180°
— de cobalt	0,8 — 1.0	130°

Les sels gras et résiniques de cérium, préparés par double décomposition, sont solubles dans l'éther ; l'oxydation du linoléate donne un oxylinoléate insoluble.

La première action des siccatifs solubles, dans la cuisson des huiles, conduit à des acides péroxydés se polymérisant en donnant l'huile oxydée. D'autres agents activant cette double action, on utilise en même temps deux sels différents (2).

(1) Max Bottler, Sur de nouveaux siccatifs (*Moniteur scientifique*, 1914, p. 252, d'après *Chem. Rev. für Fett und Harzindustrie*).

(2) S. Morrel, Étude des huiles siccatives (*Bull. Soc. chim.*, t. II, 1918, p. 355).

CHAPITRE VII

DISSOLVANTS

Dans la préparation des vernis gras, on commence par dissoudre la gomme solubilisée dans une huile végétale qui est, presque toujours, l'huile de lin. Cette première dissolution obtenue, on l'étend avec un dissolvant volatil, jadis uniquement l'essence de térébenthine ; nous aurons donc à étudier deux classes différentes de dissolvants.

HUILES

Les huiles sont des corps gras liquides, éthers neutres glycériques d'acides gras, fournis par des animaux marins ou terrestres, pour quelques-unes, mais surtout par les végétaux. Selon la façon dont les huiles absorbent l'oxygène, c'est-à-dire selon qu'elles sèchent plus ou moins vite, on les range dans une des trois classes suivantes :

1° Huiles siccatives.

2° Huiles demi-siccatives.

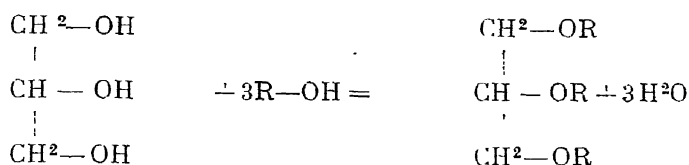
3° Huiles non siccatives.

Alors que les huiles de la première classe donnent, par séchage à l'air, en un temps variable, mais jamais très long, un produit élastique et solide, les huiles de la troisième classe ne font qu'épaissir, plus ou moins rapidement, sans jamais arriver à une masse solide. M. Livache a montré qu'en élevant la température, les huiles non siccatives pouvaient donner une masse solide, comme les huiles siccatives (1).

Les huiles naturelles sont toujours des triglycérides, représen-

(1) *C. R.*, 1895.

tant l'éthérification complète de la glycérine par un acide gras :

$$\begin{array}{l} CH^2—OH \\ | \\ CH — OH \\ | \\ CH^2—OH \end{array} + 3R—OH = \begin{array}{l} CH^2—OR \\ | \\ CH — OR \\ | \\ CH^2—OR \end{array} + 3H^2O$$

Les acides gras peuvent être des acides saturés ou non saturés, les trois radicaux R peuvent être semblables ou différents. On comprend de suite quelle peut être la complexité des corps qui en résultent.

Les acides gras que l'on rencontre dans les huiles appartiennent aux diverses classes : acides saturés $C^nH^{2n}O^2$ et acides non saturés $C^nH^{2n-2}O^2$, $C^nH^{2n-4}O^2$, $C^nH^{2n-6}O^2$.

La préparation des huiles végétales comprend : nettoyage et décorticage des graines, broyage des graines nettoyées à la meule ou au broyeur à cylindres.

La masse broyée est chauffée pour coaguler les mucilages, puis soumise à l'action d'une presse énergique. On obtient ainsi :

34 à 40 p. 100 d'huile avec	le colza.
40	l'œillette.
46	le ricin.
25	le chènevis.
27,5 à 36	le lin.
21 à 22	le ravison.

On peut aussi pratiquer l'extraction de l'huile à l'aide des dissolvants. Les résultats obtenus sont différents. C'est ainsi que l'œillette rendra 46,9 p. 100 d'huile par extraction aux solvants et 41,5 p. 100 par deux expressions.

Par expression, on laisse toujours une certaine quantité d'huile dans les résidus, appelés *tourteaux*, et utilisés principalement dans l'alimentation des bestiaux. Voici quelques chiffres que nous avons obtenus en examinant des tourteaux de lin :

	1	2		
	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100
Humidité.	11,15	12,40	11,10	11,90
Huile.....	8,45	9.75	8,65	7.90

Les huiles de pression sont épurées par traitement à l'acide sulfurique.

C'est le procédé indiqué par Thénard et qui consiste à battre l'huile additionnée de 2 à 3 p. 100 d'acide sulfurique concentré. Après repos suffisant, on agite à nouveau avec une certaine quantité d'eau chaude et on laisse le tout dans des bacs. L'huile séparée est filtrée sur du sable ou du coton.

M. Allaire emploie une solution très concentrée de carbonate de soude, en opérant à 40° environ. Après agitation suffisante, la masse se sépare en trois couches :

Une huile claire, au-dessus.

Des savons, au milieu.

Une lessive, au-dessous.

M. Michaud, au contraire, utilise l'acide qu'il fait tomber dans l'huile en filets minces pendant qu'il insuffle de l'air à travers l'huile. Il est nécessaire de procéder ensuite à un lavage.

Wagner traite l'huile par 15 p. 100 de chlorure de zinc en solution $D = 1,850$, en agitant pendant quelques heures. Après séparation de la solution saline, l'huile est traitée par la vapeur et lavée à l'eau chaude.

Chaque nature de graine apporte des principes colorés et odorants particuliers.

La saponification spontanée des huiles a été signalée par Pelouze en 1855 ; elle a lieu quand on broie les graines et qu'on met ainsi en présence les divers constituants de la graine. Il ne faut pas qu'il y ait présence d'eau, car il se produit alors une putréfaction.

Les graines germées du ricin, étudiées par certains auteurs, ont conduit M. Nicloux à créer toute une nouvelle technique de saponification des corps gras. Ces graines ont un pouvoir saponifiant très élevé. A l'aide d'appareils à centrifugation, M. Nicloux a pu séparer facilement le cytoplasma des grains d'aleurone et reconnaître que toute l'activité était concentrée dans le cytoplasma. En faisant agir un poids connu de cytoplasma, dans des conditions fixées une fois pour toutes, sur de l'huile et de l'acide acétique $N/_{10}$ on peut, par détermination de l'acide gras obtenu, faire une mesure de l'activité. Il y a lieu de mesurer l'activité *apparente* et l'activité *réelle*.

L'étude de l'action du cytoplasma montre qu'il se comporte comme une diastase. Toutefois, une étude plus approfondie a permis à M. Nicloux d'arriver aux conclusions suivantes :

« L'agent lipolytique (dont le cytoplasma n'est vraisemblablement que le support) n'est pas un ferment soluble dans l'eau, il se différencie par là des lipases actuellement connues ; je propose de lui donner le nom de *lipaséidine*.

« L'eau enlève à la lipaséidine, et cela instantanément, son pouvoir hydrolysant dès que celle-ci n'est plus protégée par l'huile »(1).

L'action du cytoplasma est particulièrement énergique, la saponification ayant lieu à la température ordinaire. Nous donnons ci-dessous les résultats obtenus avec l'huile de lin, qui nous intéresse particulièrement ici :

Huile : 100 grammes. Cytoplasma d'activité réelle = 10 : 1 gramme. Acide acétique $\frac{n}{10}$.

Acide $\frac{n}{10}$ = 40 centimètres cubes. Pas de saponification.

Acide $\frac{n}{10}$ = 20 c.c. H²O = 20 c.c.		Huile saponifiée p. 100.	Acide $\frac{n}{10}$ = 10 c.c. H²O = 30 c.c.		Huile saponifiée p. 100.	Acide $\frac{n}{10}$ = 2cc 5 H²O = 37cc.5		Huile saponifiée p. 100.
Après	1 heure	9,85	Après	1 heure	15.50	Après	1 heure	10.50
—	6 heures	29,50	—	4 heures	43,50	—	4 heures	40.00
—	24 —	42,70	—	6 —	50,50	—	6 h. 30	53,00
—	48 —	49.70	—	24 —	70.00	—	24 heures	82.00
				48 —	70,00	—	48 —	81,50

Avec l'acide sulfurique, dans les meilleures conditions, la saponification peut atteindre 81 p. 100 en quarante-huit heures. Avec différents acides on a obtenu :

	P. 100			
Acide oxalique	64,50	en	24	heures.
— phosphorique	78.50	—	48	—
— tartrique	80.50	—	48	—
— chlorhydrique	70,00	—	24	—
— nitrique	68,00	—	24	—
— fluorhydrique	52,00	—	24	—
— citrique	69,00	—	24	—

(1) M. Nicloux. Contribution à l'étude de la saponification des corps gras. Une brochure, p. 47.

On peut également opérer la saponification en présence de sels acides et obtenir les résultats suivants :

	P. 100			
Phosphate acide de chaux........	81,50	en	24	heures.
— — — et sulfate de magnésie.......	93,00	—	48	—

Avec les sels neutres, la saponification est également possible :

	P. 100			
Sulfate de chaux.............. ..	89,0	en	48	heures.
— de magnésie...............	87,0	—	—	—
Sulfométhylate de chaux..........	78,0	—	24	—
Sulforinate de chaux.............	89,5	—	48	—
Sulfoglycérate de chaux	87,5	—	48	—
Sulforinate de baryte............	91,0	—	72	—
Sulfate de zinc.................. ..	87,0	—	24	—
— de manganèse	89,5	—	24	—

* *

Les fabricants de vernis emploient principalement l'huile de lin et, depuis quelques années, une huile particulière, l'huile d'éléococca ou huile de Chine. Nous les étudierons spécialement, ne consacrant que quelques lignes aux autres huiles.

Huile de lin. — Primitivement cultivé dans l'Inde, on trouve aujourd'hui le lin dans toutes les contrées du monde. C'est ainsi que l'Australie en a produit 10 500 tonnes en 1918.

La production de la graine de lin, dans les quatre grands pays producteurs, a varié de la façon suivante, pendant ces dernières années (1) :

	République Argentine.	Indes.	États-Unis.	Russie.
	Tonnes.	Tonnes.	Tonnes.	Tonnes.
1892..........	86.360	494.792	264.160	237.744
1894..........	274.320	635.000	179.832	409.956
1896..........	187.960	363.728	408.432	715.233
1898..........	264.160	453.815	419.100	572.423
1900..........	396.190	300.405	482.600	542.419
1902..........	776.199	348.106	743.836	550.910
1904..........	751.840	580.981	594.873	479.395
1906..........	667.512	359.054	649.630	508.000
1909..........	862.000	354.000	675.000	563.000
1911-1912.... .	700.000	641.000	600.000	120.000

(1) LEWKOWITSCH, Huiles, graisses et cires, t. II, p. 615 et suiv.

Ce qui donne les totaux ci-après :

	Tonnes.
1892	1.083.056
1894	1.499.108
1896	1.675.553
1898	1.709.498
1900	1.721 614
1902	2.419.051
1904	2.406.589
1906	2.184.196
1909	2.454.000
1911-1912	2.061.000

Les importations dans les grands pays consommateurs ont été les suivantes :

	Grande-Bretagne.	France.	Allemagne.
	Tonnes.	Tonnes.	Tonnes.
1896	464.679	135.166	289.100
1898	306.615	111.665	269.946
1900	314.063	104.820	267.571
1902	313.264	102.307	245.960
1904	513.607	168.636	462.720
1906	291.567	143.997	378.823
1907		189.100	439.859

La proportion d'huile varie avec la nature des graines :

	P. 100.
Graine de Russie	32 à 38
— de l'Inde	37 à 43
— de la Plata	35 à 36
— de l'Amérique du Nord	36 à 38
— du Levant	37 à 42
— de Hongrie	36 à 38
— du Maroc	36 à 40
— de la Sicile	41 à 42

Si on examine l'huile des diverses parties de la graine de lin, on constate que l'huile provenant de la partie centrale est peu siccative, tandis que celle fournie par la périphérie l'est beaucoup.

L'agent siccatif paraît se trouver dans les pellicules. En traitant certaines huiles peu siccatives par des pellicules de graines de lin, on peut les rendre plus siccatives (1).

(1) P. Carles, Sur la siccativité de l'huile de lin (*Bull. Soc. encourag.*, 1906, p. 355).

Dans les tourteaux, il existe de l'acide libre. Les résultats ci-dessous, obtenus avec des tourteaux américains, montrent que le pourcentage varie beaucoup (1) :

4 à 10 p. 100 d'acide oléique dans		6 échantillons.	
10 à 20	—	11	—
20 à 30	—	3	—

Les huiles retirées de ces tourteaux renfermaient environ 3 p. 100 d'acide oléique.

Les variétés d'huile de lin commerciale sont fort nombreuses et voici les principales :

Huile de lin de Bombay. — Jaune clair, convenant parfaitement à la fabrication des vernis, se cuisant bien.

Huile de lin de pays. — D'un jaune doré; plus foncée que la précédente, mais fort appréciée dans la fabrication des vernis, principalement dans celle des vernis lithographiques en raison de la facilité avec laquelle on peut la cuire dans toutes les conditions.

Huile de lin de Riga. — Jaune foncé, très brillante et bien claire. Huile d'excellente qualité, mais assez variable par suite de l'irrégularité qui existe dans le nettoyage des graines.

Huile de lin de Californie. — Huile assez claire, donnant également de bons résultats.

Huile de lin de Plata. — C'est une huile assez foncée, moins siccative que l'huile de lin de Bombay, qui n'est pas à recommander dans la fabrication des vernis en raison des résultats différents qu'elle donne à la cuisson.

Huile de lin d'Azof. — Jaune clair doré, nuance plus foncée que celle de l'huile de Bombay. Elle se comporte sensiblement comme cette dernière.

Voici les densités à 15° (à la balance de Mohr) des variétés ci-dessus :

Bombay	0,928 à 0,933
Lin de pays	0,930 à 0,934
Riga	0,935
Californie	0,933
Plata	0,931
Azof	0,933

(1) Sygleмма, *Ann. Chim. analyt.*, 1903, p. 431.

Les densités suivantes ont été données par divers auteurs :

$D_{12} = 0,939$ (Saussure).
$D_{15} = 0,932$ à $0,937$ (Allen).
$D_{15} = 0,9316$ à $0,941$ (Lewkowitsch).
$D_{18} = 0,9299$ (Le Sueur).
$D_{15} = 0,9342$ (De Negri et Fabris).

Lewkowitsch a donné les densités à 15°, en indiquant la nature des graines (1).

Huile de lin de Calcutta (vieille de deux mois).	$D_{15} = 0,9316$
Huile de lin de Calcutta (vieille de trois ans).	$D_{15} = 0,9324$
Huile de lin de Saint-Pétersbourg (vieille de trois mois)........................	$D_{15} = 0,9334$
Huile de lin de Saint-Pétersbourg (vieille de sept mois)........................	$D_{15} = 0,9345$
Huile de lin de la Baltique (vieille de treize ans)............................	$D_{15} = 0,941$

Il faut 40 parties d'alcool froid pour dissoudre 1 partie d'huile de lin et 5 parties seulement d'alcool bouillant.

Par saponification alcaline, on obtient des acides gras dont le point de fusion varie, selon les auteurs, de 13° à 24°.

La propriété capitale de l'huile de lin est sa siccativité. Il faut l'attribuer à la nature des acides gras qui entrent dans sa composition. Mulder, le premier, a examiné ce côté de la question. Il a assigné à l'huile de lin la constitution d'un glycéride à quatre acides gras différents : un acide liquide non saturé auquel il a donné le nom d'acide *linoléique* et trois acides solides :

Acide laurique.............................. $C^{12}H^{24}O^2$
(Aiguilles fusibles à 43°6. Bout à 225° sous une pression de 100 millimètres).

Acide myristique.......................... .. $C^{14}H^{28}O^2$
(Feuillets ; fond à 53°8, bout à 248° sous une pression de 100 millimètres).

Acide palmitique............................ $C^{16}H^{32}O^2$
(Lames : fond à 62°, bout à 268° sous une pression de 100 millimètres).

Hasura et Bauer se sont attachés à l'étude des acides gras non saturés, en examinant l'action du brome et ont ainsi caractérisé deux acides gras non saturés :

(1) *Loc. cit.*, t. II, p. 627.

1° L'acide *linoléique* $C^{18}H^{32}O^2$, capable de fixer quatre atomes de brome; oxydé en solution alcoolique par le permanganate de potasse en fournissant de l'acide sativique $C^{18}H^{32}O^2(OH)^4$.

2° L'acide *linolénique* $C^{18}H^{30}O^2$, fixant six atomes de brome et dont la solution alcoolique oxydée par le permanganate de potasse donne de l'acide linusique $C^{18}H^{30}O^2(OH)^6$.

L'acide oléique, oxydé dans les mêmes conditions, donne de l'acide dioxystéarique $C^{18}H^{34}O^2(OH)^2$.

Les observations de Mulder et d'Hasura et Bauer avaient conduit à admettre les proportions approximatives suivantes des divers acides gras :

Acide linolénique et isolinolénique	80
— linoléique	15
— oléique	5

Plus tard Fahrion a donné une composition tout à fait différente (1) :

	P. 100
Insaponifiables	0,8
Acides palmitique et myristique	8,0
Acide oléique	17,5
— linoléique	26,0
— linolénique	10,0
— isolinolénique	33,5
C^3H^2	4,2

où la quantité d'acide oléique indiquée est manifestement trop élevée.

En fait, on est encore dans le doute quant à la composition exacte de l'huile de lin. D'autant mieux que M. Haller a signalé la présence d'acides stéarique et arachidique, en alcoolisant l'huile de lin par l'alcool méthylique chlorhydrique et en étudiant les éthers méthyliques passant à la distillation dans le vide (2).

L'alcoolyse se pratique en chauffant à l'ébullition, pendant douze heures :

	Grammes.
Huile de lin	500
Alcool méthylique à 2,5 p. 100 de HCl	625
Éther	850

(1) *Zeit. für angew. Chem.*, 1902, 1193.
(2) *C. R.*, 1908, p. 262.

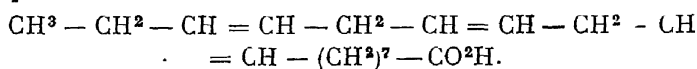
Les éthers des acides signalés sont cristallisés. Quant aux éthers liquides obtenus, le fractionnement n'a pas permis de les séparer (1).

Les éthers des acides linoléique et linolénique ont été obtenus par Beldford en 1906. Un mélange d'acide et d'alcool méthylique ou d'alcool éthylique, additionné d'une petite quantité d'acide sulfurique, est porté à l'ébullition, au refrigérant à reflux.

L'éthérification terminée, on ajoute un excès d'une solution de bicarbonate de soude qui sépare une huile dissoute dans l'éther. Après lavage à l'eau, on sèche sur sulfate de soude anhydre. Les éthers éthyliques des deux acides, hydrogénés par catalyse (nickel à 180°) produisent du stéarate d'éthyle.

L'hexabromure de l'éther méthylique a permis à M. Rollet de préparer un acide linolénique bouillant entre 230° et 232°, de $D_{18} = 0,9141$. Oxydé par le permanganate de potasse, il donne les acides linusique et isolinusique (2).

En saponifiant l'huile de lin et en préparant les sels de zinc des acides gras, Erdmann a isolé un des deux acides linoléniques stéréoisomères, dont le sel, bien plus soluble dans l'alcool, peut être séparé par cristallisations fractionnées. On retire du sel de zinc, purifié par cristallisations répétées dans l'éther de pétrole porté à — 80°, un acide α-linolénique, produit huileux et incolore de $D_{18} = 0,9248$, s'altérant et s'épaississant vite, capable de fixer six atomes de brome. Sa formule développée serait :

$$CH^3 - CH^2 - CH = CH - CH^2 - CH = CH - CH^2 - CH$$
$$= CH - (CH^2)^7 - CO^2H.$$

soit comme formule brute $C^{18}H^{32}O^2$ (3).

Bedford et Erdmann ont conclu de leurs travaux que l'huile de lin contient de 20 à 25 p. 100 d'acides $C^{18}H^{32}O^2$, à trois doubles liaisons éthyléniques ; c'est l'acide α qui domine. Le dérivé hexabromé de ces acides, soumis à l'action du zinc et de l'alcool, donne un mélange de 25 p. 100 d'acide α et 75 p. 100 d'acide β (4).

(1) Alcoolyse de l'huile de lin (*Bull. Soc. chim.*, t. I, 1908, p. 1007).
(2) Contribution à l'étude de l'acide linolénique de l'huile de lin (*Bull. Soc. chim.*, t. II, 1910, p. 975).
(3) Sur l'acide α-linolénique de l'huile de lin (*Journ. de pharm. et de chim.*, t. II, 1911, p. 507).
(4) Contribution à l'étude de l'acide linolénique de l'huile de lin (*Journ. de pharm. et de chim.*, t. I, 1911, p. 255).

La formule développée donnée ci-dessus a été confirmée par Goldsobel (1).

La séparation des acides gras solides des acides gras liquides se fait habituellement en utilisant les solubilités différentes des sels de plomb dans l'éther. Mais on peut y parvenir avec les sels de potassium, si on emploie l'acétone. Les acides gras sont dissous dans l'acétone, puis on ajoute une solution aqueuse normale de potasse :

Acides gras	10	grammes.
Acétone	90	cent. cubes.
Solution de potasse	10	—

On chauffe à l'ébullition, puis on laisse refroidir. A 30°, les cristaux des acides solides commencent à se déposer. La solution des sels des acides liquides est séparée à la trompe ; l'insoluble est lavé à l'acétone (2).

La présence d'acides à valences non satisfaites permet une oxydation rapide, avec formation de groupes oxhydryles partout où il y a des doubles liaisons. C'est ce qui explique pourquoi l'huile de lin, qui contient une forte proportion d'acides à six valences non satisfaites, se place au premier rang parmi les huiles siccatives. L'acide oléique ne se solidifie pas à l'air, l'oxydation n'a lieu que sur les acides linoléique et linolénique.

Quand l'huile est oxydée complètement, elle se trouve transformée en un produit solide auquel Mulder a donné le nom de *linoxine*.

On doit à M. Livache une très belle étude de ce produit particulier (3). Il faut un temps très long avant que les dissolvants puissent avoir une faible action sur la linoxine, donnant un gonflement suivi d'une faible dissolution. Cette dissolution évaporée donne un produit mou, tandis que l'insoluble est friable et élastique.

L'oxydation de l'huile de lin, lente dans l'obscurité, est beaucoup plus rapide à la lumière et quand la température est élevée. Elle se produit en deux temps : il y a d'abord formation d'une

(1) Sur la structure des acides des huiles siccatives (*Bull. Soc. chim.*, t. II, 1911, p. 174).

(2) Séparation des acides gras (*Ann. de chim. analyt.*, 1916, p. 42, d'après *Zeit. f. Untersuchung der Nahrungs und Genussmittel*, 1913, p. 535).

(3) *C. R.*, 1895.

masse visqueuse, l'acide *linoxique*, puis, beaucoup plus lentement, puisqu'il faut plusieurs mois, oxydation de cet acide qui se transforme en linoxine.

Le linoléate de plomb, évaporé de sa solution éthérée, est cassant et dur. Repris par l'alcool et décomposé par l'hydrogène sulfuré, puis additionné d'eau, il donne de l'acide linoxique blanc et visqueux. Si on chasse l'alcool, le même acide est rouge sang ; d'où la déduction qu'il existe deux acides linoxiques de même composition.

Voici les conclusions de M. Livache (1) :

« 1° L'acide linoléique, combiné avec la glycérine à l'état de linoléine, donne progressivement, en un temps plus ou moins long, la linoxine, corps solide et élastique, base des couleurs et des vernis gras.

« 2° L'acide linoléique donne assez rapidement un composé visqueux, l'acide linoxique, qui se transforme ensuite en linoxine, mais dans un temps beaucoup plus long que dans le cas précédent.

« 3° L'acide linoléique, combiné avec l'oxyde de plomb, durcit assez rapidement, par suite de formation de linoxate de plomb, mais ce produit se transforme ensuite en un produit friable et cassant.

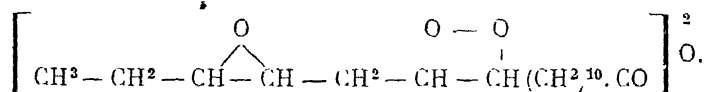
« De ces résultats d'expérience découle naturellement la conclusion suivante : pour avoir rapidement un produit *sec* et *élastique*, on devra faire agir l'oxygène de préférence sur la linoléine, et éviter autant que possible, soit la présence d'acide linoléique qui passerait plus lentement à l'état sec, en restant d'abord assez lentement visqueux, par suite de la formation d'acide linoxique, soit la présence de linoléate de plomb qui tarderait pas à donner un produit cassant et friable.

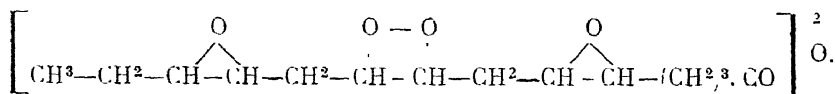
« Vu la difficulté de séparer la linoléine des autres principes entrant dans la composition des huiles, c'est sur l'huile siccative elle-même que, en pratique, l'on devra faire agir l'oxygène. »

Orlof épuise par l'éther, puis par l'alcool, le produit obtenu en

(1) Vernis et huiles siccatives, p. 174.

laissant l'huile de lin s'oxyder à l'air. La linoxine serait représentée par la formule :

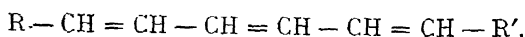
$$\left[CH^3 - CH^2 - \overset{\overset{O}{\diagup\diagdown}}{CH - CH} - CH^2 - \overset{O - O}{CH - CH}(CH^2)^{10}.CO \right]^2 O.$$

Le produit extrait par l'alcool et l'éther aurait la composition :

$$\left[CH^3-CH^2-\overset{\overset{O}{\diagup\diagdown}}{CH-CH}-CH^2-\overset{O - O}{CH - CH}-CH^2-\overset{\overset{O}{\diagup\diagdown}}{CH - CH}-(CH^2)^3.CO \right]^2 O.$$

Les propriétés sont les mêmes, nettement réductrices en solution alcaline. Avec une solution d'iodure de mercure dans l'iodure de potassium, la solution alcaline de linoxine donne du mercure. A 100°, la linoxine brunit (1).

L'examen de l'action de l'oxygène sur les divers acides de l'huile de lin a permis à M. H. Salvary d'expliquer ainsi la formation de linoxine (2) :

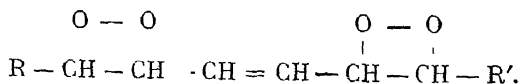
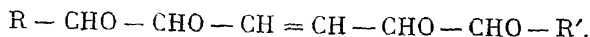
Quand on oxyde l'acide linolénique, c'est-à-dire en l'absence de glycérine, il se fait de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'acroléine.

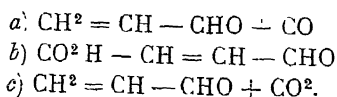
Partant de l'acide linolénique :

$$R - CH = CH - CH = CH - CH = CH - R'.$$

Une première phase d'oxydation donnerait :

$$R - \overset{O - O}{CH - CH} - CH = CH - \overset{O - O}{CH - CH} - R'.$$

puis

$$R - CHO - CHO - CH = CH - CHO - CHO - R'.$$

Suivie d'une rupture de la molécule :

$$a)\ CH^2 = CH - CHO + CO$$
$$b)\ CO^2H - CH = CH - CHO$$
$$c)\ CH^2 = CH - CHO + CO^2.$$

(1) Sur la composition de l'huile de lin et sur l'oxygène absorbé pendant la dessiccation en lamelles (*Bull. Soc. chim.*, II, 1911, p. 648).

(2) Formation d'acroléine par oxydation de l'huile de lin et de l'acide linolénique (*Bull. Soc. chim.*, II, 1916, p. 542, d'après *Chem. Soc.*, t. CIX. 1916).

L'acide linoléique ne paraît pas donner d'acroléine ; l'acide oléique n'en donne pas.

L'auteur envisage la linoxine comme un mélange d'aldéhydes polymérisés, où on trouve acroléine et glyoxal.

L'indice d'iode de l'huile de lin s'abaisse au fur et à mesure que l'huile s'oxyde. On devrait donc avoir un indice nul pour la linoxine. Meister a suivi le phénomène en opérant de la façon suivante (1) :

Un vernis est étalé en couches minces sur des lames de verre que l'on pèse toutes les deux heures. Les deux premières déterminations d'indice d'iode sont faites en employant le chloroforme comme dissolvant, la troisième en utilisant l'acide acétique glacial, les quatrième et cinquième en ayant recours au même acide, mais à chaud. Dans ce dernier cas, le virage est difficile à saisir, ce qui rend douteux le chiffre obtenu. Voici les résultats obtenus avec deux vernis, le premier étant plus siccatif que le second :

I

	Vernis.	Après 2 heures de séchage.	Après 4 heures de séchage.	Après 6 heures de séchage.	Après 8 heures de séchage.	Après 10 heures de séchage.
Indice d'iode......	153.8	131,6	105.0	73,9	47,3	26,9
Augmentation de poids p. 100.....		5.4	10,2	16.8	17,9	18.5

II

Indice d'iode......	156,8	136,1	104.0	74,8	48,8	29,1
Augmentation de poids p. 100....	»	5,1	10.0	16,2	17,4	18,0

Il est impossible, quand le séchage est plus accentué, d'arriver à dissoudre la linoxine en assez grande proportion.

Subin, en étudiant le séchage de l'huile de lin, a constaté que l'augmentation de poids passait par un maximum. Les essais ont porté sur l'huile de lin crue, l'huile de lin cuite et l'huile de lin crue

(1) Sur l'indice d'iode de la linoxine (*Chemische über die Fett und Harz Industrie*, 1909).

avec blanc de zinc. Une fois le maximum d'augmentation de poids obtenu, on constate une diminution. L'ensemble des déterminations expérimentales a été réuni sous forme de courbes obtenues en portant en abcisses les temps et en ordonnées les augmentations ou les diminutions de poids (1).

D'après Fahrion, l'huile subit en séchant, une auto-oxydation. Les sels de plomb que contiennent les huiles siccatives se comportent comme des catalyseurs vrais. Les acides péroxy et dipéroxylinoléique existent d'abord, en partie à l'état libre et en partie en combinaison avec la glycérine. L'oxydation se continuant, il se fait une transformation en acides cétoniques et en linoxine, cette dernière paraissant renfermer de l'oxygène actif. Ces acides cétoniques, en se décomposant avec perte d'eau, seraient la cause des craquelures des peintures à l'huile (2).

Comme Subin, N. Freund a signalé que le séchage à l'air de l'huile de lin se faisait avec augmentation de poids, suivie d'une diminution. Ce caractère d'absorption maxima d'oxygène peut être comparé à l'absorption d'iode. Toutefois, quand il s'agit de l'oxygène, le phénomène est accompagné de dégagement d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, etc.

Quand on opère sur une couche mince, on constate un séchage normal ; mais si la couche est épaisse, son augmentation de volume la fait plisser. Le coefficient d'expansion, que l'on peut évaluer en déterminant la densité de la couche, passe aussi par un maximum qui n'est pas en concordance avec le maximum d'augmentation de poids. Une élévation de température abaisse le coefficient d'expansion : donc, en séchant à température élevée, on peut obtenir des couches plus régulières.

Pour démontrer que l'action de la chaleur sur l'huile de lin est une action polymérisante sur les constituants, Freund porte l'huile à des températures élevées pendant des temps plus ou moins longs. Les masses obtenues sont dissoutes dans le benzène, en solutions très étendues, et on détermine leurs poids moléculaires. Une huile dont le poids moléculaire est 740 passe, par chauffage à 300°, à un

(1) L'oxydation de l'huile de lin (*Les matières grasses*. 1911. p. 2329).
(2) Sur le processus de dessiccation de l'huile de lin (*Bull. Soc. chim.*, t. II, 1910, p. 949).

poids moléculaire de 760. Si on chauffe longtemps, on peut arriver à un poids moléculaire de 1 420 (1).

Holden et Radclife, en faisant sécher de l'huile de lin en coüche mince sur verre dépoli, ont constaté, fait déjà connu, que l'huile séchait d'autant plus vite que la température était plus élevée. Mais un fait nouveau et intéressant est le suivant : séchée à 34°, l'augmentation de poids de l'huile est de 17 à 18 p. 100 ; à 100°, cette augmentation est déjà tombée à 7,8 p. 100 et, à 150°, le séchage est obtenu sans que le poids augmente. On peut expliquer le fait par le départ très rapide, à haute température, des substances non siccatives, départ ayant lieu avant la formation de la linoxine. Ces mêmes substances ne résistent pas à l'action des rayons ultra-violets : aussi, une huile soumise aux rayons ultra-violets n'augmente que 12 à 13 p. 100 de poids, contre 17 à 18 p. 100 à la lumière ordinaire.

Les pellicules d'huile séchée, épuisées par l'éther, donnent un extrait qui est plus élevé quand le séchage a eu lieu à basse température. Plus l'indice d'iode est élevé, plus cet extrait est faible. Les glycérides saturés agissent donc sur la vitesse de séchage (2).

J. Sheppard a suivi, pendant cent cinq jours, la façon dont deux huiles de lin se comportaient en séchant à l'air. Au bout de ce laps de temps, l'huile de l'Amérique du Nord n'avait subi une augmentation de poids que de 5,84 p. 100. Les huiles examinées étaient placées dans des capsules en verre peu profondes et les capsules restaient dans une chambre à toit de verre.

La densité et l'indice d'iode ont varié comme suit (3) :

	Huile de l'Amérique du Nord.	Huile de la Plata.
Densité au début...........	0,9342	0,9323
— après 105 jours.....	0,9717	0,9485
Indice d'iode au début......	188.4	173.0
— — après 105 jours.	149,0	154.9

(1) Remarques au sujet de l'action de la chaleur et de l'oxygène sur l'huile de lin (*Journ. pharm. et chim.*, t. I, 1917, p. 389, d'après *The pharm. Journ.*, 1917).

(2) Effet de l'oxydation de l'huile de lin (*Les matières grasses*, mars 1919, d'après *Journ. of the Soc. of chem. ind.*).

(3) Effet de l'exposition à l'air sur l'huile de lin brute (*Les matières grasses*, septembre 1914, d'après *Journ. of ind. and eng. chem.*).

Soumise à une température de 27° au-dessous de 0, l'huile de lin se prend en une masse jaune clair. On a souvent prétendu qu'une huile de lin conservée au-dessous de 0° peut se modifier et, qu'en la ramenant ensuite à la température ordinaire, elle laissait déposer des flocons foncés. Andès a contesté cette affirmation et a déclaré qu'une huile de lin maintenue à — 49° Réaumur n'avait subi aucune modification et avait, au contraire, conservé toutes ses propriétés (1).

Le mucilage qui se dépose quand on laisse l'huile se reposer longtemps est surtout constitué par des phosphates, avec traces de silicates. Thomson a trouvé dans une huile de lin 0,277 p. 100 de mucilage qui, lavé à l'éther de pétrole, laissait 47,79 p. 100 de cendres contenant (2) :

	P. 100
CaO	20.96
MgO	18,54
P^2O^5	59,85

On peut diminuer considérablement la proportion de mucilage d'une huile fraîchement fabriquée par un traitement à l'acide sulfurique étendu, dans la proportion de 1 à 2 p. 100.

Les dépôts que l'on trouve au fond des réservoirs ont reçu le nom de *pieds* ou *fesces*. L'humidité qu'ils contiennent ne doit pas dépasser 0.2 p. 100. Ils renferment également de la stéarine et de la palmitine ; mais leur principal constituant est un mucilage contenant environ 50 p. 100 de matière organique et 50 p. 100 de matière minérale.

On peut déterminer facilement la teneur d'une huile en pieds en séparant ceux-ci par repos à froid et en mesurant leur volume. Une bonne huile brute ne doit pas en contenir plus de 2 p. 100, mais on trouve des huiles qui en renferment jusqu'à 9 et 10 p. 100 (3).

Blanchiment de l'huile de lin. — Il est souvent intéressant d'avoir une huile très peu colorée. Les méthodes proposées pour

(1) L'action du froid sur l'huile de lin (*Chem. Rev.*, 1905, n° 4, 79).
(2) *Journ. Soc. chem. indust.*, 1903.
(3) Heckel, Les pieds de l'huile de lin (*Les Matières grasses*, janvier 1920. d'après *Drugs, Ois and Paints*).

le blanchiment de l'huile de lin sont nombreuses; nous indiquerons les principales (1).

a) *Procédé à l'acide sulfurique.* — L'huile est agitée dans un bac en plomb, pendant dix heures, avec 3 à 5 p. 100 d'acide sulfurique concentré. Elle est ensuite exposée à la lumière, dans des récipients en verre, pendant trois à six semaines, en agitant de temps à autre. On laisse ensuite reposer pour permettre au dépôt noir de se réunir. L'huile décantée est lavée à l'eau chaude, légèrement chauffée et filtrée sur de la sciure.

b) *Procédé au sulfate de fer.* — On opère comme ci-dessus, en remplaçant l'acide sulfurique par 10 à 12 p. 100 de sulfate ferreux en solution dans l'eau.

c) *Procédé au permanganate et à l'acide chlorhydrique.* — Pour 100 kilogrammes d'huile, on ajoute :

Permanganate de potassium..................	3 kgr.
Eau..	10 litres.

On agite pendant une heure, puis, de temps à autre, pendant deux jours. Après quoi, en agitant énergiquement, on verse 6 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 20° B; on continue à agiter de temps en temps pendant vingt-quatre heures et on procède ensuite à un lavage complet à l'eau chaude. L'opération se pratique dans un récipient garni de plomb. On termine par un passage au filtre-presse.

d) *Procédé au peroxyde de manganèse et à l'acide chlorhydrique.* — Dans 100 kilogrammes d'huile, on introduit 12kg,500 d'acide chlorhydrique. Après une agitation d'une heure, on incorpore 1kg,250 de peroxyde de manganèse en poudre ; on continue l'agitation pendant quatre à cinq heures, laisse reposer deux jours et termine par un lavage à l'eau chaude.

e) *Procédé au peroxyde de manganèse, acide chlorhydrique et bichromate de potasse.* — On opère comme ci-dessus, mais en ajoutant une solution de 5 kilogrammes de bichromate de potassium avant l'introduction du peroxyde de manganèse.

(1) *Farben Zeitung*, 1905, n° 25.

f) Mitz et Clarkson utilisent les hydrosulfites (1) :

200	parties	d'huile.
400	—	d'eau.
20	—	d'hydrosulfite de soude.

Mélanger, agiter en vase clos pendant un temps plus ou moins long. On sépare par décantation l'huile blanchie.

La *Badische Anilin* a fait également breveter l'emploi des hydrosulfites, en milieu alcalin. L'huile de lin est chauffée à la vapeur, on ajoute de l'eau, puis, lentement, une lessive de soude et ensuite une solution d'hydrosulfite de soude :

Huile de lin	1.000 kgr.
Eau	100 litres.
Lessive de soude à 40° B.	14 —
Hydrosulfite de soude	1 kgr.
Eau	100 litres.

A l'hydrosulfite de soude, on peut substituer soit du formaldéhydéhydrosulfite, soit du formaldéhydesulfoxylate de soude.

g) Les peroxydes organiques peuvent être utilisés également (2). On emploie le peroxyde d'acétyle, le peroxyde de benzyle, le peroxyde d'acétone, etc., soit en dissolution dans la benzine ou le tétrachlorure de carbone, soit par adjonction directe à l'huile. Les quantités à employer varient entre 0,1 et 0,2 p. 100 et on opère à la température d'environ 100°. On maintient la température jusqu'à décoloration.

h) M. Tedesco opère la décoloration de l'huile de la façon suivante. Il fait circuler de l'air dans une colonne à chicanes chargées d'hypochlorite de chaux. Il admet que, dans ces conditions, l'air se charge d'acide hypochloreux, provenant de l'action de l'acide carbonique de l'air sur l'hypochlorite de chaux. L'air qui sort de la colonne est envoyé dans un réservoir contenant l'huile à l'aide d'un tube percé d'une grande quantité de petits trous. L'opération terminée, on fait passer un courant d'air pur pendant une demi-heure. 10 kilogrammes de chlorure de chaux permettent de décolorer 2 000 à 2 500 kilogrammes d'huile de lin (3).

(1) Brevet français 366-630. 1906.
(2) Vereinigte Chemische Werke (Lucidol).
(3) Brevet français 318-323, 1902.

i) On blanchit très bien l'huile de lin en utilisant la terre à foulon. C'est pourquoi M. Stermann a proposé l'usage d'un silicate d'aluminium colloïdal, qui serait l'agent actif dans la terre à foulon. Comme ce silicate a une activité près de trois fois supérieure à celle de la terre à foulon, son usage conduirait à une sérieuse économie dans la perte d'huile (1).

On trouve dans le commerce des terres à blanchir qui permettent d'obtenir, par simple filtration, une huile décolorée qui supporte l'action de la chaleur sans se colorer à nouveau.

Caractéristiques. — Nous les étudierons en détail en parlant de l'analyse des huiles. Nous nous contenterons de rappeler ici les principales :

Densité	0,928 à 0,935	(Coffignier).
	0,931 à 0,941	(Lewkowitsch).
	0,932 à 0,937	(Allen).
	0,921 à 0,930	(Saussure).
Indice d'iode	171,0 à 185,0	(Coffignier).
	173,0 à 193,0	(Lewkowitsch).
	176,0 à 201,0	(Wijs).
	173,5 à 187,0	(Thomson).
Indice de saponification	190,0 à 192,7	(De Negris et Fabris).
	192,0 à 195,2	(Lewkowitsch).
Degré Maumené	103	(Maumené).
	90,0 à 106,0	(Gill et Lamb).
	122,0 à 126,0	(De Negri et Fabris).
	128,0 à 145,0	(Archbutt).
	93,0 à 100,0	(Coffignier).

Huiles simili-lin. — Vers 1900, les prix de l'huile de lin ayant augmenté dans une très grande proportion, on a proposé des substituts sous la désignation *huiles simili-lin*. Les premiers échantillons proposés paraissaient être des huiles de bois rectifiées, ayant une densité de 0,979.

Depuis, les huiles simili-lin sont devenues des produits assez complexes où l'on rencontre des huiles de résine, de la colophane, du white-spirit avec, parfois, une proportion plus ou moins forte d'huile de lin.

(1) *Les Matières grasses*, août 1918.

W. Fahrion a examiné une huile simili-lin se présentant sous l'aspect d'une solution assez fluide, collante, à séchage rapide, mais superficiel, ayant donné à l'analyse :

	P. 100
Matières volatiles	49,7
Acides résiniques	28,6
Insaponifiable	20,2
Cendres	1,5

Les acides résiniques paraissaient être de la colophane et l'insaponifiable une huile résineuse. Les cendres renfermaient beaucoup d'oxyde de plomb (1).

Voici, d'autre part, quelques analyses de produits analogues examinés pendant la guerre :

	1	2	3	4
D_1	0,952	0,886	0,922	0,876
Indice d'acide	36,0	0,0	66,0	51,0
Indice de saponification	39,0	0,0	148,0	75,0
Insaponifiable	77,5 %	Totalité	22,5	57,0
Huiles végétales	Néant.	—	Env. 40 %	Env. 13 %
— minérales	—	—	Néant	Env. 45 %
— de résine	Env. 79 %	Néant	Env. 22 %	Env. 13 %
Résine	Env. 21 %	—	Env. 38 %	Env. 29 %

Les acides gras du commerce, provenant d'huiles végétales ou d'huiles animales, ont été transformés en substitut de l'huile de lin par Wilking and C° et O. Allsenbrook, en les broyant avec du fer ou en les faisant passer sur des copeaux de fer. La température de réaction est comprise entre 70° et 100°.

L'huile de lin crue est remplacée par un produit à 2 p. 100 de fer et l'huile de lin cuite par un produit à 4 p. 100 de fer (2).

Les huiles simili-lin donnent des peintures médiocres ; elles ne peuvent convenir dans la fabrication des vernis.

Dans un tout autre ordre d'idées, les usines Baeyer ont préparé, par alcoylation, des produits de substitution de l'indène, qui sont des corps huileux, proposés comme substituts de l'huile de lin.

(1) Succédané suédois de l'huile de lin (*Rev. chim. ind.*, septembre 1919, d'après *Chem. Unischau*, 1919).
(2) *Les Matières grasses*, juillet 1919.

Le mono et le dibenzylindène, contenant 3 p. 100 de résinates métalliques, se mélangent aux couleurs ; l'enduit obtenu sèche normalement à l'air (1).

Huile d'éléococca — On la connaît encore sous les désignations : *huile de Chine*, *huile de bois de Chine*, *wood-oil*. Il y a relativement peu de temps qu'elle est employée dans l'industrie des vernis, mais elle y a pris une place fort importante, en raison de ses remarquables propriétés. Toutefois, elle est assez difficile à travailler et a causé plus d'un déboire à ceux qui ont voulu l'utiliser sans bien la connaître. C'est à tort qu'on lui a donné le nom d'huile de bois, car on l'extrait de graines oléagineuses produites par l'*Aleurites cordata*, de la section des *Eleococca*.

A partir de la troisième année, la récolte des fruits est déjà abondante. Chacun d'eux a la taille d'une orange. La capsule constituant le fruit renferme plusieurs coques et l'on trouve une graine à l'intérieur de chaque coque. Ces graines donnent, par pression à froid, entre 35 et 41 p. 100 d'une huile incolore et peu fluide. L'huile extraite à chaud est rougeâtre.

C'est vers la sixième année que l'arbre donne le maximum de fruits, soit 150 à 200 kilogrammes, d'où on retire de 52 à 82 kilogrammes d'huile.

Les fruits sont d'abord grillés dans des poêles pour faire éclater les coques. Les graines sont écrasées à chaud avec des rouleaux de pierre. L'huile filtrée sur toile est recueillie dans des vases chauffés (2).

Les premiers renseignements donnés sur l'importance du marché de l'huile de Chine étaient fort contradictoires. C'est ainsi qu'en 1900, on évaluait, au ministère du Commerce, la production chinoise à 2 400 tonnes au maximum, alors que, pour la même année, Lewkowitsch indiquait plus de 20 000 tonnes comme chiffre de l'exploitation.

D'après une autre source (3), Hankow aurait exporté pour 2 083 000 dollars d'huile en 1909 et, en 1910, pour 4 440 000 dollars.

(1) *Les Matières grasses*, février 1920.
(2) L'arbre à huile de la Chine (*Cosmos*, 1908, I, p. 179).
(3) *Journ. de pharm et de chim.*, 1912, p. 173.

Les exportations chinoises pour ces dernières années auraient été les suivantes (1) :

	Piculs.
	—
1915	310.344
1916	515.173
1917	401.361

C'est Cloez qui a étudié le premier cette huile.

Après lui, F. Jean en a donné les caractéristiques suivantes (2) :

D_{15}	0,940
Point d'inflammation	260°
Acidité en SO^4H^2	0,784 p. 100

M. Millau a présenté un long rapport sur l'huile d'éléococca, contenant toute une série de renseignements (3) :

Densité	0.9419
Chiffre d'acide	2.0
Acidité (en acide oléique)	1.0 p. 100
Chiffre de saponification	190,0
— d'éther	188,0
— de Reichert-Meissl	0,99
— de Henner	95,44

Les acides gras donnent des sels de plomb dont une partie est soluble dans l'éther.

M. Millau admet que les acides gras se répartissent ainsi :

Acide palmitique et stéarique	15
— oléo-margarique	42
— oléique et linoléique	43

Fokine a essayé de rechercher les causes des propriétés particulières de l'huile de Chine (4). Il pense qu'il faut les attribuer à la structure spéciale d'un glycéride de l'acide oléo-margarique ou linoléique. L'oxydation du premier acide donne des acides à 5 O, bibasiques, qui sont ou des oxyacides ou des acides cétones.

L'addition d'huile de Chine à l'huile de lin peut se caractériser en chauffant à 200°, avec de l'iode. Dans ces conditions, l'huile de lin seule reste liquide.

(1) *Les Matières grasses*, février 1920.
(2) Rev. de Chim. Indust., Juin 1898.
(3) *Rapport au ministère de l'Agriculture*, 1899.
(4) Sur l'huile de Chine (*Bull. Soc. chim.*, II, 1913, p. 880).

Cette réaction a été utilisée par C. Tlhiney pour déterminer la pureté de l'huile de Chine (1).

L'huile et l'iode sont traités séparément par l'acide acétique et les deux solutions sont mélangées. La réaction terminée, la partie liquide est séparée de la partie solide par trois battages à la benzine bouillant à 80°. On évapore la benzine et on pèse les dérivés iodés solubles.

L'indice de réfraction de l'huile de Chine est très élevé. E. Wise attribue le fait à une forte teneur en glycéride d'acide oléo-margarique, alors que les autres huiles siccatives en contiennent peu. L'addition d'huile de lin abaisse considérablement l'indice de réfraction. Cette détermination peut donc constituer un facteur d'examen de pureté (2).

L'action de la chaleur permet de soupçonner la pureté de l'huile de Chine. Dans un tube de dimensions connues, pour opérer toujours dans les mêmes conditions, on place 5 centimètres cubes d'huile. On chauffe au bain d'huile à 282°. Toute huile qui se solidifie en onze à treize minutes peut être considérée comme pure. Quand le temps nécessaire est plus long, l'huile doit être soumise à l'analyse (3).

Pour se rendre compte de la pureté de l'huile de Chine, Hœpfer et Burmeister déterminent l'indice d'iode (156 à 171) et l'indice de réfraction à 20° (1,5715), puis procèdent à un essai thermique, en employant trois tubes de 18 millimètres de diamètre et de 10 centimètres de hauteur. Le premier renferme de l'huile de Chine pure ; le second, de l'huile de Chine pure avec 5 p. 100 d'une autre huile, et le troisième de l'huile examinée. Les trois tubes sont maintenus à 310°, au bain d'huile, pendant douze minutes. Une spatule enfoncée dans le premier tube, retiré du bain d'huile, donne une section dure et nette ; la section est moins nette dans le second tube ; enfin, si le troisième tube renferme un produit filant et mou, on est en présence d'une huile de Chine contenant au moins

(1) Une méthode d'estimation de l'huile de bois chinoise (*Journ. ind. eng. chem.*, 1912, p. 496).

(2) Sur l'indice de réfraction de l'huile de bois chinoise (*Journ. ind. eng. chem.*, 1912, p. 497).

(3) Browne, Essai de l'huile de bois chinoise au moyen de la chaleur (*Chem. News*, 1912, p. 14).

10 p. 100 d'une huile étrangère ; au-dessus de cette teneur, la masse est plus ou moins liquide (1).

A. Rathye a examiné des huiles provenant de Chine et du Japon (2), huiles se transformant par chauffage rapide à 250° en masses gélatineuses. Il a donné, pour ces huiles, les caractéristiques suivantes :

	Huile chinoise.	Huile japonaise.
Densité	0,9383	0,9393
Indice de réfraction	1,503	1,504
Indice de saponification	191,5	189,9
— d'iode	156,2	153.2
Nombre de Reichert-Meissl	1.04	0.55
— d'acétyle	14,05	16,75
— de Hehner	96.05	96,48
Insaponifiable	0,45	0,48
Acides gras	95,6 p. 100	96,0 p. 100

Les huiles de l'Indo-Chine ne sont pas semblables aux huiles chinoises. Ch. Despouys en a donné les caractéristiques ci-dessous (3) :

	1	2
D_{15}	0,9602	0,9616
Degré Maumené	99.0	104,0
Chiffre de l'acide	5,6	6,1
Indice de Köttstorfer	9.2	11,0
Chiffre de l'iode	1.89	2,02

Nous avons déjà signalé la difficulté de cuisson de l'huile de Chine. Si on ne surveille pas attentivement l'opération, on risque d'avoir des prises en masse très rapides.

Pour éviter ces prises en masse pendant la cuisson, Kronstein additionne, au préalable, d'une certaine quantité d'huile de résine et d'huile végétale siccative (4).

Le phénomène a été étudié par Kronstein. La gélatinisation obtenue sans perte de poids, qui commence à se manifester dès qu'on chauffe l'huile de Chine au-dessus de 200°, a

(1) Procédé pour l'analyse de l'huile de bois de Chine (*Le Chimiste*, juin 1913, p. 120, d'après *Chemiker Zeitung*, janvier 1913).
(2) Huiles de bois japonaise et chinoise (*Archiv. de pharm.*, 1908, p. 706).
(3) *Rev. des prod. chim.*, n° 4, 1905.
(4) Brevet américain 843 401, 1907.

été appelée par cet auteur *polymérisation mésomorphique* et il a constaté qu'elle ne se produit qu'avec l'huile de Chine. Avec les autres huiles, il faut d'abord faire perdre à l'huile une partie de son poids, d'autant plus importante que l'huile est moins siccative : c'est ainsi qu'à la pression ordinaire l'huile de ricin ne se gélatinise qu'après avoir perdu 33 p. 100 et l'huile d'olive 54 p. 100.

Kronstein a tiré de son étude une conclusion d'ordre général : il considère les huiles comme des mélanges d'éthers non polymérisables et d'éthers polymérisables (1).

L'huile de Chine commerciale aurait, d'après Brown, les caractéristiques suivantes (2) :

D_{15}	0.9415
Indice d'iode	167,0
— de saponification	191,0
n_D	1.5226

On a présenté l'huile de Chine comme la plus siccative des huiles connues et M. Livache a même déclaré qu'en couche mince, sur lame de verre, elle séchait complètement en quelques heures (3).

Pour notre part, nous n'avons jamais constaté une siccativité aussi grande. Pour obtenir une pellicule sèche, l'huile de Chine nous a demandé quarante et une heures et l'huile de lin de quarante-six à quarante-huit heures.

Lss propriétés les plus intéressantes de l'huile de Chine sont la solidité et l'imperméabilisation à l'eau qu'elle communique aux vernis qui en contiennent.

Huile de bancoul. — C'est une huile que l'on extrait des noix de bancoulier, ou noyer des Moluques, abondant dans les îles des mers des Indes. Les noix renferment jusqu'à 60 p. 100 d'huile ; on les fait bouillir avec de l'eau. Huile brillante, d'un jaune d'or, ressemblant beaucoup à l'huile de Chine, mais moins siccative que cette dernière. Sa dessiccation nous a demandé cinquante heures ; sa siccativité paraît donc voisine de celle de l'huile de lin.

On connaît encore cette huile sous le nom d'*huile de noix de chandelle*.

(1) *Bull. Soc. chim.*, II, 1916, p. 672, d'après *D. Ch. G.*, t. XLIX, 1916.
(2) *Bull. Soc. chim.*, II, 1917, p. 266, d'après *Chem. New*, t. CXLIV, 1916.
(3) Vernis et huiles siccatives, p. 165.

Caractéristiques :

Densité à 15°	0.920 à 0.926
Indice d'iode	136.3 (De Negri).
	163.7 (Lewkowitsch).
	156,2 (Coffignier).
	114,2 (Fendler).
Indice de saponification	184.0 à 187,4 (De Negri).
	192.6 (Lewkowitsch).

Le point de fusion des acides gras est 18°.

M. A. Lespineau ayant eu occasion d'examiner cette huile, dans une contrée en produisant, a donné de nouveaux renseignements (1). On peut retirer 7 à 10 kilogrammes d'amandes de 100 kilogrammes de noix.

Les amandes, traitées par pression, fournissent 40 p. 100 d'huile; par extraction à l'éther de pétrole, on peut en retirer jusqu'à 65 p. 100.

Huile fluide, jaune, d'odeur agréable, légèrement purgative, ayant donné à l'analyse les caractéristiques suivantes :

D_{15}	0,927
Degré Maumené	80,0
Acidité (en acide oléique)	0.7 p. 100
Indice d'iode	137,0
— de saponification	175,0

Huile d'abrasin — Le fruit du faux bancoulier, arbre ressemblant à notre noyer, renferme trois grosses graines à coques contenant une huile siccative. Les amandes peuvent donner de 50 à 60 p. 100 d'huile (20 p. 100 du poids des graines et des coques).

Extraite à froid, l'huile est presque incolore ; à chaud, elle est jaune rougeâtre. Propriétés analogues à celles de l'huile de Chine (2).

En Angleterre, on l'appelle *tung oil*. Cette huile est arrivée en Europe pour la première fois en 1901. Les Chinois l'utilisent dans la préparation de vernis pour bois.

(1) *Rev. scient.*, 20 janvier 1920.
(2) J. Grisard, Les huiles de bois (*Revue des prod. chim.*, 1er avril 1912, p. 148).

Caractéristiques :

Densité...............	0,936 (De Negri et Sburlati).
	0.941 à 0,942 (Lewkowitsch).
Indice d'iode..........	149,7 à 165,7 (De Negri et Sburlati).
	163,4 (Lewkowitsch).
Indice de saponification.	155,6 (De Negri et Sburlati).
	190,7 à 196,1 (Williams).

Huile de périlla. — Les noix de *Perilla ocymoïdes*, de la famille des *Labiées*, donnent environ 36 p. 100 d'une huile ressemblant à l'huile de lin. Les pays producteurs sont la Chine, le Japon et les Indes orientales. Au Japon, on mélange cette huile à la laque pour les travaux communs.

Caractéristiques :

D_{20}	0,9306
Indice d'iode....................	206,1
Indice de saponification	189,6

Huile de sésame. — La sésame appartient à la famille des *Bignonaciées.* Selon la provenance des graines, le rendement en huile varie de 42 à 48 p. 100. L'huile de première pression est très claire. Elle est encore moins siccative que l'huile de coton. On l'emploie dans la préparation des factices.

On a signalé différentes réactions très caractéristiques de l'huile de sésame. A. Bosch en dissout une goutte dans 1 centimètre cube de chloroforme et ajoute un mélange à parties égales d'eau oxygénée et d'acide sulfurique : il se produit une coloration verte.

Caractéristiques :

Densité................	0,923 à 0,9237 (De Negri et Fabris).
	0,924 à 0,926 (Shukoff).
Indice d'iode..........	106 (Hübl).
	114 à 115 (Shukoff).
Indice de saponification.	188,5 à 190,4 (De Negri et Fabris).
	188,0 à 190,0 (Shukoff).
Degré Maumené.......	65,0 (Archbutt).

Huile de soja. — Les graines du *Soja hispida*, que l'on rencontre surtout en Chine, contiennent, à côté d'une forte proportion de caséine, de 17 à 18 p. 100 d'huile. Les graines sont trempées

dans l'eau, broyées et bouillies à l'eau. On en retire les cellules dont on extrait l'huile par pression.

Caractéristiques :

Densité....	0,927 (Morawski).
	0.924 (Shukoff).
Indice d'iode...	122,2 (Morawski).
	124,0 (Shukoff).
Indice de saponification........	192.9 (Morawski).
	190.6 (Shukoff).
Degré Maumené.................. .	61,0 (Morawski).

Chercheffsky a donné les caractéristiques suivantes (1) :

D_{15}................................	0,925
Indice d'iode..........................	130 à 140
— de saponification...............	121 à 124
Degré Maumené......................	59 à 61
Indice de réfraction...................	1,4672 à 1,4676

Il y a 94,37 p. 100 d'acides gras dans l'huile de soja. Les acides liquides non saturés, représentant 85 p. 100 de la totalité des acides gras, se répartissent ainsi (2) :

Acide oléique..................................	70
— linoléique	24
Acides linoléniques.........................	6

Il y a 15 p. 100 d'acide stéarique.

Caractéristiques d'après les auteurs :

	Huile brute.	Huile purifiée.
D_{15}....................	0,9265	0,926
Indice d'acide...........	1,713	5,711
— d'iode...........	132,6	131,3
— de saponification..	194,3	192,3
— de Reichert-Meissl.	0,754	0,754

L'air humide altère l'huile de soja assez rapidement ; on constate une élévation de l'indice d'iode et de l'indice d'acide.

La Mandchourie et le Japon produisent également de grandes

(1) Note sur l'huile de soja (*Rev. de chim. ind.*, octobre 1911).
(2) Matthes et Dale, Sur l'huile de graine de soja (*Bull. Soc. chim.*, II, 1912, p. 406).

quantités de soja. L'huile sert pour l'éclairage et dans l'alimentation.

Les graines de soja s'altérant rapidement, on ne peut pas les transporter en Europe.

L'huile de soja est considérée maintenant comme un des meilleurs substituts de l'huile de lin. Ajoutée en quantité raisonnable à l'huile de lin, elle ne modifie pas les propriétés de cette dernière.

On a proposé l'huile de soja pour la fabrication du caoutchouc factice. On forme une émulsion en mélangeant poids égaux d'huile et d'acide azotique et en chauffant à 100°. On lave à l'eau, puis on fait dissoudre dans l'ammoniaque à 5 p. 100. La solution est neutralisée par un acide étendu et le précipité obtenu est séché à 50°.

On obtient ainsi une masse élastique, susceptible d'être vulcanisée.

Les exportations chinoises ont été les suivantes, pour ces dernières années :

	Piculs.
1915	1.017.022
1916	1.565.640
1917	1.891.353

En 1917, le Japon en a exporté 22 643 623 livres.

Huile d'hevea. — Retirée d'amandes de graines provenant de Ceylan, cette huile est un mélange de glycérides des acides linoléique, linolénique, oléique et stéarique. Les amandes contiennent environ 42 p. 100 d'huile. On les envoie après les avoir fait sécher au soleil, parce qu'elles contiennent une enzyme donnant une hydrolyse rapide en présence d'eau. Les tourteaux renferment de l'acide cyanhydrique.

On a évalué le prix de la tonne d'amandes à 59 francs mais on a également donné le prix de 283 francs.

C'est une huile siccative, se rapprochant beaucoup de l'huile de lin (1).

Caractéristiques :

Densité (15)	0,9302 (Imperial Institute).
(20)	0,9232 (Schrœder).

(1) L'huile de graines d'hevea et ses emplois pour les peintures et les vernis (*Les Matières grasses*, 1911, p. 2496).

Indice d'iode..............	128,3 (Imperial Institute).
	117,6 à 127,6 (Schrœder).
Indice de saponification.....	206,1 (Imperial Institute).
	198,1 (Schrœder).

Huile de benefing. — Extraite des graines d'une plante de la famille des Labiées que l'on rencontre au Haut-Congo, au Haut-Sénégal et dans la Guyane française.

Les graines sont résistantes et petites et elles rendent peu d'huile, puisqu'il est impossible d'en retirer industriellement plus de 13 à 14 p. 100. En employant les solvants, M. Gastine est arrivé à extraire :

P. 100	
20,90	avec l'acétone.
20,85	— l'éther ordinaire.
21,85	— le tétrachlorure de carbone.
23,20	— le sulfure de carbone.

Avec le sulfure de carbone, on entraîne des corps résineux.

Huile fluide, jaune pâle ou jaune foncé, siccative, ayant un indice d'iode très élevé : 203.

Une peinture à l'huile de benefing et à l'oxyde de fer sèche en vingt-quatre heures (1).

Huile de jatrophia. — C'est une huile demi-siccative, produite par la graine du *Jatrophia mahafalemis*, arbre du sud de Madagascar.

Bien que les amandes contiennent 75 p. 100 d'huile, le traitement au sulfure de carbone ne permet d'en extraire que 60 p. 100 et l'expression à la presse 44,50 p. 100. L'huile obtenue par pression est ambrée, légèrement fluorescente ; elle contient une forte proportion d'acide linoléique (2).

Caractéristiques :

D_{15}..................................	0,9213
n_{20}..................................	1,4648
Indice de saponification..................	194,0
— d'iode............................	111,8
— d'acétyle.........................	17,0
Siccativité à 50°.........................	26 heures.

(1) H. Jumelle, L'huile de benefing (*Les Matières grasses*, janvier 1917).
(2) Biniar, Caractères et composition de l'huile de jatrophia (*Bull. Soc. chim.*, II, 1912, p. 914).

Huile de lumbang. — Les graines d'un arbre de la famille des Euphorbiacées, que l'on rencontre aux Philippines, contiennent une huile qui, en séchant, augmente un peu moins de poids que l'huile de lin. Par pression, on peut retirer de 43 à 45 p. 100 d'huile ; avec la presse hydraulique, on peut arriver à 55 p. 100 ; par épuisement à l'aide des solvants, on peut extraire jusqu'à 65 p. 100.

Les peintures préparées avec cette huile préservent beaucoup moins de l'action de l'humidité que celles préparées à l'huile de lin. Leur résistance à la rupture et à la charge est également plus faible (1).

Caractéristiques :

D_{15}	0,925	à	0,937
Indice d'iode	145,2	à	150,4
— de saponification	192,95	à	197,74
— d'acide	1,05	à	8,70

Huile de sterculia. — Connue également tous le nom d'huile d'olive de Java. Cette huile s'extrait des graines du *Sterculia fœtida* L.

D_{15}	0,9260
n_{40}	1,4654
Indice d'iode	76,6
— de saponification	187,9

Nous signalons cette huile parce qu'elle se comporte, sous l'action de la chaleur, comme l'huile de Chine. Chauffée à 240-245°, elle se transforme en une masse caoutchouteuse.

Huile d'oiticica. — On l'extrait des amandes des graines d'un genre de rosacées du Brésil. Les amandes renferment 62 p. 100 d'huile, qu'on pourrait employer comme substitut de l'huile de Chine.

C'est une huile demi-solide, ne commençant à fondre qu'à 21°; elle est complètement fondue à 62°. Chauffée à 270°, dans un courant d'acide carbonique, elle reste liquide ; dans les mêmes conditions l'huile de Chine se solidifie. A 300°, l'huile d'oiticica se transforme en une gelée transparente et claire (2).

(1) H. Aguilar, Comparaison de l'huile de lin et de l'huile de lumbang (*Les Matières grasses*, août 1919, d'après *The Oil and Colour Trades Journ.*).

(2) E.-R. Bolton, Nouvelle huile siccative d'oiticica (*Les Matières grasses*, juin 1919).

Caractéristiques :

D_{15}	0,9694
Indice d'iode	179,5
— de saponification	188,6
Acides gras libres (en acide oléique)	5,7 p. 100
Insaponifiable	0,91 —

Huile de tournesol. — Cette huile provient des graines de l'*Helianthus annuus*, que l'on trouve principalement en Russie, dans les Indes et en Hongrie. Les amandes de Hongrie contiennent de 36 à 53 p. 100 d'huile, tandis que la graine de Russie ne fournit guère que 23 p. 100.

C'est une huile jaune pâle, d'odeur agréable, présentant les caractères suivants :

	(1)	(2)
D_{15}	0,924 à 0,926	0,924 à 0,926
Degré Maumené	67,5 à 75	
Indice d'iode	119,7 à 135,0	122,5 à 133,3
— de saponification	188,0 à 194,0	193.0 à 194,0
— de Henner		95,0
Insaponifiable		0,72 p. 100.

Ces chiffres sont les chiffres extrêmes, d'après divers auteurs.

D'après M. Bock (3), de sérieuses quantités de cette huile sont employées en Russie dans l'industrie des vernis. On prépare cette huile pour vernis en soumettant la graine à l'action de la vapeur et en traitant l'huile par la terre à décolorer.

On obtient une huile claire en traitant l'huile par 1 p. 100 de terre à décolorer, à 120°, et en ajoutant un siccatif pâle. L'huile foncée s'obtient en portant la température à 300°, jusqu'à épaississement.

Huile de bois de Cochinchine. — Ce n'est pas une huile, c'est une oléo-résine très fluide, produite par diverses espèces du genre *Dipterocarpus* (4). La couleur varie du blanc jaunâtre au brun noirâtre. L'huile véritable tient en dissolution une résine dont Verner a extrait un acide cristallisable qu'il a appelé *acide gurgunique*.

(1) Lewkowitsch, Huiles, graisses et cires, t. II, p. 680.
(2) L'huile de tournesol (*Les Matières grasses*, 1911, p. 2175).
(3) *Farben Zeitung*, 1908.
(4) Office colonial n° 62.

L'huile de bois de Cochinchine a une odeur forte ; sa densité est égale à 0,982.

Les indigènes du Cambodge l'emploient pour la conservation des barques et comme vernis naturel.

L'huile peu colorée sert à la préparation d'objets laqués.

Huile de ravison. — Une plante sauvage, le *ravison*, croît à côté du lin, principalement en Russie. Il arrive donc souvent que les graines de lin contiennent des graines de ravison. Ces dernières donnent une huile peu siccative qui a été souvent employée pour falsifier l'huile de lin.

Les graines de ravison contiennent de 33 à 40 p. 100 d'huile.

Caractéristiques :

Densité à 15°..........	0,915 à	0,921	
Indice d'iode..........		117,4	(Lewkowitsch).
	108,9 à	121,7	(Archbutt et Deeley).
	123,4 à	124,6	(Coffignier).
Indice de saponification.		177,2	(Lewkowitsch).
Degré Maumené.......		45,0	(F. Jean).

Huile de cameline. — La cameline, plante originaire d'Asie, appelée encore Sésame d'Allemagne, fournit des graines très fines, riches en huile d'un jaune d'or.

Ce sont les graines du *Myagrum sativum* qui produisent cette huile ; elles en contiennent de 31 à 34 p. 100.

On la classe parfois dans les huiles demi-siccatives, d'autres fois dans les huiles non siccatives. Andès a proposé de l'additionner à l'huile de lin (1), sans modifier les propriétés siccatives de cette dernière.

Chauffée avec de l'oxyde de plomb, l'huile de cameline s'épaissit et se décompose en partie.

En mélangeant l'huile de cameline et l'huile de lin, en proportions égales, et en ajoutant 10 p. 100 de siccatif, le mélange a le même pouvoir séchant que l'huile de lin.

Caractéristiques :

Densité à 15°..........	0,920 à	0,926	
Indice d'iode..........		135,3	(De Negri et Fabris).
	138,4 à	139,7	(Coffignier).

(1) *Farben Zeitung*, 1907.

Indice de saponification.	188.0	(De Negri et Fabris).
Degré Maumené.......	82.0	(F. Jean).
	117.0	(De Negri et Fabris).

Huile de colza. — Le colza, ou *chou oléifère*, contient des graines d'où l'on extrait une huile non siccative, jaune foncé, appelée vulgairement *huile de choux*, très peu soluble dans l'alcool, se congelant à — 6°.

La graine de colza renferme de 33 à 45 p. 100 d'huile.

Caractéristiques :

Densité à 15°.........	0,910	à	0,917	
Indice d'iode.........	98,0	à	103,6	(Lewkowitsch).
	97.6	à	102.1	(De Negri et Fabris).
	100.8	à	101,8	(Coffignier).
— de saponification.	171,7	à	176.5	(Lewkowitsch).
			178.7	(Köttstorfer).
Degré Maumené.......	49.0	à	51.0	(De Negri et Fabris).
			49,0	(Coffignier).

Huile de pavot. — Une première extraction des graines de pavot donne une huile presque blanche ; par seconde pression, on obtient une huile rousse. 25 parties d'alcool dissolvent 1 partie d'huile d'œillette, à froid.

Les graines de pavot contiennent de 45 à 50 p. 100 d'huile.

L'étude des acides gras de l'huile d'œillette est encore à faire ; on y admet la présence des acides palmitique et stéarique, comme acides solides, dans la proportion de 6,67 p. 100.

Les acides liquides, d'après Hazura et Grüssner, se trouveraient dans les proportions suivantes :

	P. 100
Acide oléique.........	30
— linoléique.........	65
— linolénique.........	5

Caractéristiques :

Densité à 15°........	0,924	à	0,927	
Indice d'iode.........			136,0	(Hübl).
	132,6	à	136,0	(Lewkowitsch).
	139,0	à	141,0	(Peters).
	138,4	à	138,8	(Coffignier).

Indice de saponification.			190,1	(Lewkowitsch).
			197,7	(Dieterich).
Degré Maumené.......	87,0	à	88,5	(De Negri et Fabris).
			67,0	(Coffignier).

L'huile blanche, dite *huile d'œillette*, est employée dans le broyage des couleurs fines et l'huile ordinaire dans le broyage des blancs industriels.

Huile de coton. — Huile demi-siccative, retirée par pression des cosses décortiquées de coton. De 1 000 kilogrammes de graines de coton, on retire :

	Kilos.
Coton en fibres..................................	10
Cosses..	490
Tourteaux..	375
Huile..	135

Bien raffinée, l'huile de coton est d'un jaune pâle ; elle se dissout à froid dans 16 parties d'alcool. Elle peut être employée pour falsifier l'huile de lin et, à l'époque où cette dernière a augmenté considérablement de prix, on a constaté une augmentation très importante sur les entrées d'huile de coton en France.

Caractéristiques :

Densité...............			0.9306	(Chateau).
	0,923	à	0.925	(De Negri et Fabris).
	0,922	à	0.930	(Allen).
	0,925	à	0.932	(Coffignier).
Indice d'iode..........			106,0	(Hübl).
	106,0	à	111,0	(Vijs).
	107,4	à	108,0	(Coffignier).
— de saponification.			191,0	(Dieterich).
Degré Maumené......	74,0	à	75,0	(Allen).
			70.0	(Coffignier).
Indice de réfraction...			1,457	(Thœrner).

Huile de chènevis. — Extraite par pression des graines du pied femelle du chanvre cultivé. Elle contient 15 p. 100 d'acide oléique, 70 p. 100 d'acide linoléique et 15 p. 100 d'acides linoléniques. C'est une huile siccative, mais qui sèche très lentement. 30 parties d'alcool froid dissolvent une partie d'huile de chènevis.

La France produisait beaucoup d'huile de chènevis, mais

cette production paraît décroître : de 95 000 quintaux en 1897, elle était tombée à 54 000 quintaux en 1906.

Caractéristiques :

Densité à 15°	0,925 à	0,931	(Allen).
Indice d'iode		148,0	(Lewkowitsch).
		157,5	(Benedikt).
	154,7	à 155,7	(Coffignier).
Indice de saponification	190,0	à 191,1	(Lewkowitsch).
		193,1	(Valenta).
Degré Maumené		98,0	(Maumené).
		80,0	(Coffignier).

L'huile de chènevis qui vient d'être fabriquée est jaune-vert clair, mais elle passe rapidement au jaune verdâtre foncé. Les vieilles huiles ont même une couleur jaune brun. On a prétendu que les fabricants de vernis allemands employaient les qualités inférieures d'huile de chènevis.

Huile de ricin. — C'est une huile particulière, contenant beaucoup de glycérides d'acides gras hydroxylés, ce qui la rend complètement soluble dans l'alcool et la caractérise nettement.

Le ricin commun, de la famille des Euphorbiacées, fournit des graines amandes.

Les graines de ricin proviennent surtout des Indes orientales. La graine de ricin donne 80 p. 100 d'amandes où se trouve toute l'huile. La graine contient de 46 à 53 p. 100 d'huile. L'huile de ricin est une huile de densité très élevée et de forte viscosité.

Il existe dans la graine de ricin une matière toxique et une enzyme capable d'hydrolyser les corps gras. Cette propriété a été mise à profit par M. Nicloux.

On peut avoir des huiles de ricin tout à fait blanches et d'une siccativité moyenne : c'est pourquoi on les a quelquefois employées dans la fabrication des vernis gras pâles.

Caractéristiques :

Densité	0,960 à	0,966	(Allen).
	0,965 à	0,968	(Thomson).
Indice d'iode		84,4	(Hübl).
	86,0	à 87,0	(Wijs).
— de saponification		183,3	(Lewkowitsch).
— de Reichert-Meissl		1,1	—
Degré Maumené		47,0	(Maumené).
Indice de réfraction		1,4636	(Thœrner).

Huile de noix. — Les huiles de noix obtenues par première expression sont comestibles. Des tourteaux délayés à l'eau chaude, on retire une huile qui a été proposée dans la fabrication des vernis et des peintures. Elle contient (1) :

Acide oléique	7
— linoléique	80
Acides linoléniques	13

Le rendement en huile est de 63 à 65 p. 100. Les glycérides solides renferment des acides myristique et laurique.

L'huile de noix est soluble dans 188 parties d'alcool froid.

Caractéristiques :

D_{15}	0.925 à 0,9265	
Indice d'iode	143,0	(Hübl).
	147,9	(Dieterich).
— de saponification	193,8	(De Negri et Fabris).
	196,0	(Valenta).
Degré Maumené	96,0	(De Negri et Fabris).
	110,0	(Blasdale).
Indice de réfraction	1,4804	—

Huile de carthame. — Les graines de carthame contiennent 32 p. 100 d'huile ; on ne peut en extraire par pression que 17 à 18 p. 100. C'est une huile siccative qui pourrait constituer un substitut de l'huile de lin.

Caractéristiques :

D_{15}	0,925 à 0,928	(Le Sueur).
	0,927	(Lewkowitsch).
Indice d'iode	129,8 à 149,9	(Le Sueur).
	146,5	(Lewkowitsch).
Indice de saponification	186,6 à 193,3	(Le Sueur).
	192,2	(Lewkowitsch).
— de réfraction	1,477	(Tylaikoff).
— de Reichert-Meissl	0,0	(Le Sueur).
	1,45 à 1,63	(Jones).

Huiles de poissons. — Ces huiles animales ont servi parfois à frauder l'huile de lin. La macération à froid, suivie d'une compression des foies d'une grande variété de poissons, donne une huile

(1) VILLON, Les corps gras, p. 152.

d'odeur forte et désagréable. L'huile commerciale est rouge brun, de densité 0,926.

Lewkowitsch indique que les huiles de poissons sont également obtenues par la cuisson de toutes les parties des poissons communs (1). Il existe un grand nombre de types d'huiles de poissons : de menhaden, de saumon, de hareng, de sardines, etc.

Tosch a proposé leur emploi en peinture. En mélange avec l'huile de lin cuite et un siccatif, elles constituent un produit appelé *huile à peinture*, convenant pour les travaux d'extérieur. Sa mauvaise odeur ne permet pas de l'employer à l'intérieur.

L'indice d'iode des huiles de poissons varie de 125 à 165,7 (2).

Pour transformer l'huile de poissons en succédané de l'huile de lin, Kempfe chauffe 10 quintaux d'huile, à 240°, dans un vide partiel, pendant deux heures. Par passage d'un courant de vapeur d'eau surchauffée à 400°, il fait monter la température à 285°. Au bout de trente heures, les glycérides d'acides gras saturés sont entraînés et ceux des acides gras non saturés sont polymérisés. Sans permettre l'accès de l'air, pour éviter une gélatinisation, on retire du récipient une masse élastique et claire, ayant perdu la mauvaise odeur initiale de l'huile de poissons, asez siccative (3).

Un autre procédé de désodorisation a été breveté par la société Sudfelut. On prépare d'abord les acides gras de l'huile de poissons, puis on en ajoute 3 p. 100 à l'huile brute.

Le mélange est chauffé pendant une demi-heure, dans un bon vide, la température ne devant pas dépasser 200°.

La distillation est arrêtée quand l'huile a perdu sa mauvaise odeur (4).

Une réaction caractéristique de l'huile de poisson a été donnée par Tortelli et Jaffa. On prépare le mélange suivant :

	Cent. cubes.
Huile	1
Chloroforme	6
Acide acétique crist.	1

(1) Huiles, graisses et cires, t. II, p. 936.
(2) Les huiles de poissons comme véhicule des peintures (*Les Matières grasses*, 1912, p. 2750).
(3) Brevet français (*Revue des produits chimiques*, 20 juillet 1913, p. 325).
(4) *Droguerie et prod. chim.*, mai 1914.

Après avoir ajouté 40 gouttes d'une solution contenant 1 gramme de brome dans 10 grammes de chloroforme, on agite énergiquement : il se produit une coloration rouge, passant au vert persistant pendant une heure (1).

Analyse des huiles.

Les essais analytiques des huiles sont d'ordre physique ou d'ordre chimique.

Examen physique. — On détermine : la densité, l'indice de réfraction, le pouvoir rotatoire, la viscosité et une caractéristique physico-chimique, l'échauffement produit par l'acide sulfurique et appelé généralement *degré Maumené*. M. Tixier attache une grande importance à ces déterminations qu'il considère comme beaucoup plus utiles que les déterminations chimiques (2).

Densité. — La densité se détermine très facilement à l'aide de la balance de Mohr. Nous avons indiqué les densités de toutes les huiles signalées.

Pouvoir rotatoire. — La solution éthérée des huiles est décolorée par filtration sur du noir. Après avoir chassé l'éther, on passe 20 centimètres cubes d'huile au polarimètre de Laurent. Chiffres donnés par M. Tixier.

	Rotation degrés polarimétriques.
Huile de cameline	— 0,7
— de chènevis	— 0,7
— de colza	— 1,3
— de colza (3)	— 1,2
— de colza (4)	— 1,0
— de coton	— 1,3
— de lin	0,0
— de lin (5)	— 0,1
— d'œillette	— 0,5 à — 0,7
— de ricin	+ 38,5 à + 48,0
— de poissons	0,0

(1) Réaction spécifique des huiles de poissons (*Ann. de chim. analyt.*, 1915, p. 226, d'après *Industria saponiera*).

(2) Sur l'analyse des huiles (*Monit. scient.*, janvier 1900, p. 16 à 24).

(3) Huile falsifiée au ravison ; (4) huile falsifiée à la cameline ; (5) huile falsifiée au ravison.

Indice de réfraction. — On le détermine très rapidement en employant fort peu d'huile, avec le réfractomètre Féry. La déviation lue à l'oléoréfractomètre de F. Jean et Amagat est également une opération facile et rapide.

	Indice de réfraction. N^{15}	Déviation à l'oléoréfractomètre.
Huile de cameline	1,4806	+ 43
— de chènevis	1,48206	+ 46
— de colza	1,47422	— 18
— de colza (1)	1,47548	— 19
— de colza (2)	1,47570	
— de lin	1,48285	+ 52
— de lin (3)	1,48100	
— d'œillette	1,48310	+ 50
— de poissons	1,48035 à 1,48095	+ 40 à + 42,5
— de ricin	1,47588 à 1,47941	+ 24 à + 37,0

Viscosité. — L'ixomètre de Barby, appareil compliqué, permet de mesurer le nombre de centimètres cubes qui s'écoulent, à 35°, pendant dix minutes. Nous avons trouvé, avec cet appareil :

Huile de lin de pays	197 à 200
— — de Bombay	182

L'huile de ravison donne environ 120 et l'huile de résine pâle 90.

A propos de l'analyse des vernis, nous parlerons d'un appareil plus moderne et plus simple servant à la détermination de la viscosité.

Degré Maumené. — On pèse 50 grammes d'huile dans un verre taré. On fait couler lentement, le long des parois, 20 grammes d'acide sulfurique 66°B, en agitant avec un thermomètre. La température est lue à tout instant et on retranche de la température la plus haute, la température de l'huile avant addition d'acide sulfurique : c'est le degré Maumené.

Bien que certains auteurs aient donné des degrés compris entre 52 et 155, selon la nature des huiles, nous avons toujours trouvé

(1) Huile falsifiée au ravison ; (2) huile falsifiée à la cameline ; (3) huile falsifiée au ravison.

des chiffres inférieurs à 100°, comme le montre le tableau ci-dessous :

Huile de lin de Bombay	94
— — d'Azof	92
— — de Plata	90
— — de Riga	98
— — de pays	96
— d'éléococca	95
— — purifiée	95
— de coton	70
— de poissons	91
— de colza	49
— d'œillette	67
— de chènevis	80
— simili-lin	14

M. Tixier, dans l'étude citée plus haut, a fait remarquer qu'avec les huiles siccatives, l'acide sulfureux dégagé absorbe une partie de la chaleur. Pour remédier à cet inconvénient, il opère en présence de 50 grammes d'huile minérale et multiplie par 2 le chiffre trouvé.

Il est certain que cette addition régularise la réaction, évite les débordements et réduit à peu de chose le dégagement d'acide sulfureux. Toutefois, nous avons trouvé souvent des degrés plus *faibles* que sans addition d'huile minérale (1).

	Acide sulfurique 66° pur du commerce.	Acide sulfurique 66° chimiquement pur.	Avec huile minérale.
Huiles de lin de pays	96	95	
— — de Bombay	94	93	84
— — de Riga	97	93	82
— de coton	70	73	82
— de chènevis	80		92
— d'œillette	67		76
— de colza	49	50	»

En opérant sans addition d'huile minérale, sur différentes variétés d'huile de lin employées en fabrication, nous avons trouvé :

(1) Manuel du fabricant de vernis, p. 73.

Huile de lin de pays	97
— — de Bombay	83
— — —	90
— — —	97
— — —	86
— — de Californie	96
— — de Riga	98
— — du Nord	100
— — —	97
— — —	78
— — (sans désignation)	86

Tortelli appelle *thermoléomètre* un appareil à l'aide duquel il détermine facilement l'échauffement sulfurique (1). L'appareil se compose d'un récipient de Dewar dans lequel on place 20 centimètres cubes d'huile, puis un thermomètre sensible à ailettes permettant une agitation facile. Après agitation, on note la température de l'huile, puis on fait couler lentement, sans cesser d'agiter, 5 centimètres cubes d'acide sulfurique D = 1,841 et on note la température maxima qu'indique le thermomètre. La différence entre ces deux températures (l'huile et l'acide étant à la même température) constitue l'*indice thermique*. Voici quelques résultats obtenus par M. Tortelli :

Huile de lin	124,4
— de noix	104,0
— de bancoul	96,0
— de ricin	67.8
— de cameline	103.2
— de coton	78,0

La concentration de l'acide joue un rôle important :

Acide D = 1,841	— Indice pour huile de coton	78,8
— = 1,840	— — —	75,4
— = 1,838	— — —	71,8
— = 1,835	— — —	68,8
— = 1,832	— — —	65,0
— = 1,827	— — —	60,5

Indice d'acide sulfureux. — Cette détermination a été proposée par Mazzaron parce qu'il y a de plus grandes différences

(1) *Chem. Zeit.*, 1905, p. 530.

entre les indices d'acide sulfureux qu'entre les degrés Maumené.

On utilise deux fioles, une de 200 centimètres cubes et une de 250 centimètres cubes, équipées toutes deux de la même façon : bouchon à deux trous traversé par un tube de verre pour les réunir et par un tube étiré en pointe. La première fiole, bien séchée, contient 20 centimètres cubes d'huile et la seconde une solution d'iode décinormale. Le long des parois de la première fiole, on fait couler 5 centimètres cubes d'acide sulfurique, puis on referme la fiole. On relie le tube libre de la seconde fiole à un aspirateur et on agite la première fiole pendant un quart d'heure. On laisse revenir à la température extérieure et on titre la solution d'iode à l'hyposulfite. L'indice d'acide sulfureux s'exprime par le nombre de centimètres cubes d'iode réduits (1).

Indices d'acide sulfureux à 20° :

Huile d'olives	2,4
— d'arachide	7,0
— de colza	15,0
— de sésame	49,5
— de coton	137.5
— de soja	223.0

Les indices à 15° sont beaucoup plus faibles que les indices à 20°.

Examen chimique. — Nous parlerons plus loin des réactions colorées et des essais de solubilité. Il existe toute une série de déterminations d'ordre chimique dont certaines sont fort importantes. Nous commencerons par leur étude.

Indice d'iode. — L'indice d'iode est la caractéristique la plus importante à déterminer. C'est en quelque sorte la mesure de la siccativité d'une huile. L'indice d'iode est d'autant plus élevé qu'il y a davantage de valences libres dans les acides gras non saturés, et nous en avons exposé le rôle plus haut.

La méthode de Hübl est la plus ancienne pour la pratique de cet essai. On prépare une solution contenant 50 grammes d'iode bisublimé dans 1 litre d'alcool à 95° et une solution alcoolique de bichlorure de mercure à 60 grammes par litre.

Dans un flacon à l'émeri de 250 centimètres cubes, on verse

(1) Examen des huiles (*Les Matières grasses*, avril 1917).

10 centimètres cubes de chloroforme, puis on y laisse tomber une petite cupule en verre contenant environ $0^{gr},300$ d'huile, dans le cas d'une huile siccative.

Après deux heures de contact, pendant lesquelles on agite fréquemment, on ajoute 25 centimètres cubes d'une solution d'iodure de potassium à 100 grammes par litre, puis 100 centimètres cubes d'eau distillée. On titre ensuite avec une solution d'hyposulfite de soude $N/_{10}$, en présence d'empois d'amidon qui n'est ajouté que vers la fin du titrage. Le virage est très net, à une goutte près. Pour chaque série d'analyses, on fait le même titrage sans huile. Si on a employé N centimètres cubes d'hyposulfite de soude pour le titrage à blanc et *n* centimètres cubes pour le titrage avec une huile, l'indice d'iode sera :

$$\frac{(N-n) \times 0{,}0127 \times 100}{\text{poids de l'huile}}$$

Nous résumons ci-dessous les chiffres que nous avons obtenus avec les diverses variétés d'huile de lin dont nous avons donné plus haut les densités :

Huile de lin de pays	173,0 à 176,9
— — de Bombay	171,0 à 176,1
— — de Riga	176,6 à 180,0
— — de Californie	180,4
— — de Plata	161.2 à 161,7
— — d'Azof	176,5 à 176,9

Pour des variétés commerciales, sans désignation d'origine, l'indice d'iode a varié de 160 à 176,1.

L'indice d'iode de l'huile de lin est toujours très élevé : les huiles qui servent à la falsifier ont toutes un indice d'iode inférieur.

Nous avons examiné l'influence que pouvaient avoir des variations dans le mode opératoire et voici les conclusions auxquelles nous sommes arrivé (1) :

« *Influence du temps.* — Sur une même huile de lin, nous avons fait les titrages après des temps de contact très variables, et nous avons trouvé :

(1) Manuel du fabricant de vernis, p. 77.

			Absorption d'iode.
Après 1/2 heure de contact.	39 cc. 9	77 cc. 5	159,2
— 1 heure — .	36 cc. 9	74 cc. 8	160,4
— 2 heures — .	36 cc.	73 cc. 8	160
— 8 — — .	33 cc. 8	71 cc. 7	160,4

« On peut donc dire que le temps de contact n'a pas d'influence sur l'absorption qui se fait très rapidement. De même, il n'y a aucune nécessité de mesurer exactement la quantité de chloroforme employée : nous avons trouvé 160 avec 10 centimètres cubes de chloroforme et 162 avec 30 centimètres cubes.

« *Influence du bichlorure de mercure.* — Il y a lieu de mesurer exactement cette dissolution : A mesure que l'on diminue la quantité de bichlorure de mercure, on abaisse très sensiblement le chiffre d'iode. Voici les résultats obtenus avec une même huile. N a été déterminé une fois pour toutes avec 20 centimètres cubes de bichlorure de mercure.

		N	Absorption d'iode.
Avec : 20 cc. de bichlorure de mercure.	36 cc.	73 cc. 8	160
— 15 cc. — — .	37 cc. 1	73 cc. 8	155,4
— 10 cc. — — .	38 cc. 7	73 cc. 8	148,6
— 5 cc. —	41 cc. 5	73 cc. 8	137
Sans bichlorure de mercure...........	54 cc. 9	73 cc. 8	87,5

« En plaçant le flacon type dans les mêmes conditions pour 5 centimètres cubes de bichlorure, on trouve N = 77 centimètres cubes, soit un nombre d'iode égal à 149,7 et pour 0 centimètre cube de bichlorure de mercure, N = 76^{cc},9, soit un nombre d'iode égal à 93,1.

« On voit donc qu'il convient surtout, pour obtenir des résultats concordants, de mettre dans les différents essais, des quantités égales et parfaitement mesurées de la solution de bichlorure de mercure. »

Plus tard, Bartlett et Sterman ont fait un travail analogue qui les a conduits à dresser le tableau ci-après (1) :

(1) Détermination des indices d'iode des huiles grasses (*Monit. scient.*, 1911, p. 264).

Temps d'action.	Réactif par cc. de matière.	P. 100 d'iode non absorbé.	Indice d'iode trouvé.
3 heures	1,0	30-39	164.7
3 —	1,5	50-57	169,8
3 —	2.0	70-75	179,3
4 —	1,0	30-35	167,0
4 —	1,5	50-55	171,2
4 —	2,0	70-75	171,9
5 —	1,0	30-35	170,2
5 —	1,5	50-55	170,6
5 —	2,0	70-75	172,4
18 —	1,0	30-35	172,9
18 —	1,5	50-55	172,9
18 —	2.0	70-75	172,9

Un excès de réactif de Hübl permet donc à la réaction de se faire plus rapidement. Les auteurs ont constaté qu'il y avait intérêt, pour réduire au minimum le temps de l'opération, d'employer une solution préparée au moment où l'on fait une série de détermination.

On trouvera l'étude chimique de la réaction de Hübl dans l'ouvrage de Lewkowitsch (1).

Wijs a modifié la formule de Hübl; sa solution contient : 9gr,4 de trichlorure d'iode et 7gr,2 d'iode. Les dissolutions des deux corps se font dans l'acide acétique glacial, séparément et au bain-marie, en protégeant contre l'absorption d'humidité. Les deux solutions sont mélangées dans un ballon jaugé de 1 litre et on complète avec de l'acide acétique glacial. Le mode opératoire est le même, en remplaçant le chloroforme par du tétrachlorure de carbone.

La solution de Wijs conserve un titre constant beaucoup plus longtemps que la solution de Hübl.

Ingle a légèrement modifié la méthode de Wijs et a déterminé ainsi quelques indices d'iode d'huiles de lin d'origines diverses (2) :

	Indice d'iode.	Densité.	Hexabromures.
Huiles de la Baltique.........	190 à 204	0.9357	47,5 à 48,1
— indiennes..............	180 à 189	0.9322	39,1 à 39,3
— de la Plata.... . : ...	175 à 180	0,9315	33,7 à 35.2
— de la mer Noire.........	176 à 182		
— de l'Amérique du Nord.	177 à 188		
— du Maroc, de Hollande et de Turquie..........	185 à 192		

(1) Huiles, graisses et cires. t. I, p. 326 à 336.
(2) Quelques notes sur l'huile de lin (*Les Matières grasses*, 1911, p. 2339).

Sjollema a donné les chiffres suivants, par les méthodes de Hübl et Wijs ; les solutions fraîches conduisent à des indices plus forts (1).

Origine des graines.	Indice d'iode.	
	Hübl.	Wijs.
Hollande 1896	185.0	198,1
— 1901	176.0	192.5
Plata 1902	167.2	179.1
Russie du Nord	174.8	196.5
Azof	165.6	183,4
—	177.2	190.9
Calcutta	168,6	184,3
Bombay	172.0	186.0

Van Leent est arrivé aux principales conclusions suivantes (2) :

1° Dans les méthodes Hübl et Wijs, les corps actifs sont le monochlorure d'iode et l'acide hypoïodeux. Ces deux corps sont absorbés par addition ; ils sont donc équivalents au point de vue iodométrique.

2° L'acide chlorhydrique produit pendant la détermination de l'indice d'iode est dû à la décomposition hydrolytique du monochlorure d'iode et à l'addition de l'acide hypoïodeux.

3° L'indice d'iode est une mesure des composés non saturés.

4° La solution de Wijs paraît supérieure à celle de Hübl.

Voici les résultats de quelques déterminations que nous avons faites sur des huiles de lin, en employant la méthode de Wijs.

D_{15}	Indice d'iode.
0,9305	171
0.9305	171
0.9305	174
0.931	175
0.9305	176
0,932	179
0.931	180
0.9315	182
0,931	183
0,9305	185

Indice de saponification (ou indice de Köttstorfer). — On prépare les liqueurs suivantes :

(1) *Ann. de Chim. analyt.*, 1903, p. 431.
(2) *Zeitsch. für anal. Chem.*, 1904, 11.

1° Une liqueur alcoolique de potasse pure à 40 grammes par litre.

2° Une liqueur d'acide chlorhydrique titrée pour correspondre à la liqueur potassique.

On verse de 1gr,5 à 2 grammes d'huile dans une fiole en verre (en pesant exactement l'huile), puis on ajoute 25 centimètres cubes de la liqueur alcoolique de potasse. On chauffe une heure au bain-marie, en munissant la fiole d'un réfrigérant ascendant. On titre ensuite l'excès de potasse à l'aide de la solution chlorhydrique, en présence de phénolphtaléine. L'indice de saponification s'obtient en multipliant le nombre de centimètres cubes de potasse par 56,1 et en divisant par le poids en grammes d'huile employée.

Indice Reichert-Meissl. — Dans une fiole de 200 centimètres cubes, on verse 5 grammes d'huile, 2 grammes de potasse caustique en plaques et 50 centimètres cubes d'alcool à 70°. La saponification s'obtient par chauffage au bain-marie, jusqu'à disparition de l'alcool, en agitant fréquemment. Le savon est repris par 100 centimètres cubes d'eau et 40 centimètres cubes d'acide sulfurique au 1/10. Après avoir ajouté quelques fragments de ponce, on place sur la fiole un tube en T avec une ampoule et un réfrigérant. On distille lentement de manière à recueillir 110 centimètres cubes en une heure. On filtre et recueille exactement 100 centimètres cubes que l'on titre à la potasse décinormale, en présence de phénolphtaléine. Si n représente le nombre de centimètres cubes de potasse employés, l'indice de Reichert-Meissl $= n \times 1{,}1$.

Indice de Hehner (1). — On pèse un poids connu d'huile (de 3 à 4 grammes) dans une capsule, puis on ajoute 50 centimètres cubes d'alcool à 95° et 1 à 2 grammes de potasse caustique en plaques. On chauffe au bain-marie, en agitant. Au bout de quelques minutes, on laisse tomber une goutte d'eau : la solution reste claire si la saponification est complète. Si le liquide se trouble, on continue à chauffer et on recommence l'essai. La solution évaporée jusqu'à consistance pâteuse est reprise par 150 centimètres cubes d'eau et de l'acide sulfurique étendu. On chauffe jusqu'à sépara-

(1) *Zeitsch. f. analyt. Chem.*, 1877, p. 145.

tion des acides gras qu'on recueille sur un filtre en gros papier, taré après séchage à 100°. On lave à l'eau bouillante jusqu'au moment où les eaux de lavage ne rougissent plus la teinture de tournesol. Le filtre est séché à 100° jusqu'à poids constant. On ramène à 100 de matière le poids trouvé; c'est l'indice de Hehner qui représente les acides gras insolubles et les matières insaponifiables.

Indice d'acétyle. — La méthode a été proposée par Benedikt et le mode opératoire indiqué par Lewkowitsch (1). On fait bouillir deux heures dans un ballon muni d'un refrigérant à reflux, 10 grammes d'huile et 20 grammes d'anhydride acétique. Le mélange est ensuite additionné de 500 centimètres cubes d'eau bouillante, chauffé au bain-marie une demi-heure, pendant qu'on fait passer un courant d'acide carbonique. Le repos donne une séparation en deux couches : on siphonne l'eau et lave à froid. Le produit acétylé, recueilli sur un filtre, est séché à l'étuve. 5 grammes de ce produit sont saponifiés à l'ébullition par la potasse alcoolique, en quantité exactement mesurée. On chasse l'alcool, on reprend le savon par l'eau et additionne d'une quantité d'acide sulfurique titré exactement égale à la quantité de potasse alcoolique employée. Un léger chauffage permet de rassembler les acides gras qui sont séparés par filtration et lavés à l'eau bouillante jusqu'à obtenir des eaux neutres. La totalité des liquides filtrés est titrée à la potasse $N/_{10}$, en présence de phénolphtaléine. Soit n le nombre de centimètres cubes employés :

$$\text{Indice d'acétyle} = \frac{n \times 5.61}{10}$$

Matières insaponifiables. — De nombreuses méthodes ont été décrites. Lewkowitsch (1) donne la préférence à celle de Allen et Thomson qui est la suivante :

On prépare une solution alcoolique de soude à 80 grammes par litre et on en prend 25 centimètres cubes pour saponifier 5 grammes d'huile. L'opération se fait au bain-marie, dans une capsule en porcelaine. Après évaporation à siccité, on reprend par 50 centi-

(1) Huiles, graisses et cires, t. I, p. 397.

mètres cubes d'eau chaude, verse la solution dans un entonnoir à séparation, en ajoutant les 20 à 30 centimètres cubes d'eau nécessaires pour rincer la capsule. Le liquide refroidi est agité avec 30 à 50 centimètres cubes d'éther et un peu d'alcool. La solution de savon séparée est traitée une seconde fois de la même façon. Les solutions éthérées sont encore lavées avec un peu d'eau, puis évaporées au bain-marie, dans une fiole tarée. Le résidu est pesé après séchage à 100°.

Indice brome-soude. — Détermination proposée par Halphen. A un mélange de 20 centimètres cubes d'huile et de 20 centimètres cubes d'alcool, on ajoute 20 centimètres cubes d'une lessive aqueuse de soude à 36° Bé. Après saponification au bain-marie, dissoudre le savon dans l'eau chaude et séparer les acides gras par addition de 60 centimètres cubes d'acide sulfurique à 10 p. 100 en volume. En opérant dans un ballon, il suffit d'ajouter de l'eau chaude pour amener les acides gras dans le col du ballon. On en pèse 1 gramme, qui est mis en solution dans 10 centimètres cubes de chloroforme, dans un flacon de 250 centimètres cubes ; après addition de 100 centimètres cubes d'eau et de 20 centimètres cubes de la solution :

Brome	19 cc.
Sulfure de carbone	1 litre,

on bouche, agite et laisse douze heures en contact. La solution de brome doit être mesurée à la burette. On titre ensuite le brome à l'aide d'une solution $N/_2$ de soude, en présence d'une solution contenant 10 grammes d'éosine par litre d'eau. On s'arrête à coloration rose et on fait le même titrage avec 20 centimètres cubes de solution de brome et 100 centimètres cubes d'eau.

Si n représente le nombre de centimètres cube de soude employés avec une huile et N le nombre de centimètres cubes employés dans l'essai à blanc, l'indice brome-soude sera :

$$\frac{100\,n}{N}.$$

Nous avons trouvé, en employant cette méthode :

Huile de lin de pays		20,9
— — de Bombay	A	8,3
— — —	B	9,8
— — —	C	11,0
— — —	D	18,8
— — —	E	21,6
— — Riga		8.8
— — Plata		9,0

Le terme de la réaction est très difficile à saisir, surtout dans l'essai à blanc. Les chiffres obtenus varient beaucoup.

Indice de brome. — F. Telle, pour déterminer cet indice, prépare deux solutions (1) :

a)	Anhydride arsénieux pur et sec	4gr,950
	Lessive des savonniers	10 cc.
	Acide chlorhydrique pur	100 cc.
	Eau	Q. S. pour faire 1 litre.
b)	Hypochlorite de soude à 30° Bé	35 à 40 cc.
	Eau	Q. S. pour faire 1 litre.

Pour titrer la solution *b*, on ajoute 5 centimètres cubes de bromure de potassium à 10 p. 100 à 20 centimètres cubes de la solution *a* et on verse lentement, jusqu'à faible teinte jaune indiquant le brome en excès, la solution d'hypochlorite. Si on a employé *n* centimètres cubes, comme 1 litre de la solution arsénieuse correspond à, 8 grammes de brome, 1 centimètre cube de la solution d'hypochlorite correspondra à $\frac{0^{g},160}{n}$ de brome.

La détermination se fait sur 0gr,625 d'huile, pour les huiles siccatives et sur 1gr.250 pour les huiles non siccatives. On forme 50 centimètres cubes par dissolution dans le tétrachlorure de carbone. Dans un flacon bouché à l'émeri de 300 centimètres cubes, on introduit successivement : 10 centimètres cubes de la solution d'huile, 5 centimètres cubes de la solution de bromure de potassium et 1 centimètre cube d'acide chlorhydrique. On ajoute ensuite lentement, sans cesser d'agiter, 25 centimètres cubes de la solution d'hypochlorite.

(1) Sur l'absorption du brome par les corps gras. Nouvelle méthode de détermination rationnelle de l'indice de brome (*Journ. de Pharm. et de Chim.*, I, 1905, p. 111.)

Après vingt minutes de repos, on verse 20 centimètres cubes de liqueur arsénicale, en agitant énergiquement. Le brome est absorbé et l'acide arsénieux en excès est titré à l'hypochlorite, en s'arrêtant à la teinte jaunâtre.

Si on a constaté, par exemple, que 18 centimètres cubes de la solution d'hypochlorite oxydent 20 centimètres cubes de la solution arsénieuse, 1 centimètre cube de la solution d'hypochlorite correspondra donc à $\frac{0,160}{18} = 0,0088$ de brome. Si on a employé, après addition des 20 centimètres cubes de liqueur arsénieuse, $7^{cc},7$ de solution d'hypochlorite, la quantité consommée par l'huile sera $25 + 7,7 - 18 = 14^{cc},7$. En supposant cette opération pour une huile non siccative, on en aurait pesé $1^{gr},250$ et le titrage aurait porté sur $\frac{1,250}{5} = 0^{gr},250$. La quantité de brome fixé par l'huile analysée, ramenée à 100 grammes, sera donc :

$$\frac{0,0088 \times 14,7 \times 100}{0,250} = 52^{gr},21$$

L'indice de brome de cette huile sera 52,21.

L'auteur a donné les indices ci-dessous (1) :

Huile de lin n° 1	96,15
— — n° 2	95,07
— de colza	64,32
— de ricin	52,24
— d'œillette n° 1	76,28
— — n° 2	78,69
— de coton	64,62

Winkler a décrit une méthode plus rapide (2). L'huile est dissoute dans le tétrachlorure de carbone ou le chloroforme (5 grammes d'huile, 50 à 100 centimètres cubes de dissolvant), dans un flacon de 1 litre, bouché à l'émeri. On ajoute dans l'ordre indiqué une solution de bromure de potassium, 300 à 500 centimètres cubes d'eau, 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, un petit

(1) *Loc. cit.*, p. 187.

(2) Remplacement des indices d'iode des matières grasses par leurs indices de brome (*Monit. scient.*, 1911, p. 608).

cristal d'iodure de potassium, et un excès (environ 200 centimètres cubes) d'une solution de bromate de potassium à 20 grammes par litre. On agite et titre immédiatement en retour à l'aide d'une solution de sulfite de soude. Une coloration violette indique la fin de la réaction.

Indices trouvés :

Huile de lin	108,7
— de Chine	94,6
— de ricin	54,8

Essai au plomb précipité. — Essai préconisé par M. Livache et consistant à déterminer l'augmentation de poids des huiles quand on les expose à l'air, en présence de plomb précipité (1).

Pour obtenir le plomb précipité, on prépare une solution de nitrate de plomb à 10 p. 100, légèrement acide, et on y plonge une lame de zinc. Le précipité est lavé à l'eau distillée, placé sur un entonnoir garni de coton de verre et lavé à l'alcool, puis à l'éther. Séché sous une cloche à acide sulfurique, le plomb précipité ne change pas de poids après une heure d'exposition à l'air.

Dans un verre de montre, on pèse 1 gramme de plomb précipité et on laisse tomber dessus environ 0gr,5 d'huile (pesée exactement). On fait ensuite sécher à l'air et on note, jour par jour, l'augmentation de poids. On a donné, pour l'huile de lin, une augmentation de 14 à 16 p. 100. Nous avons toujours trouvé des nombres bien plus faibles (2) :

	Augmentation p. 100 après un jour.	Augmentation p. 100 après trois jours.	Augmentation p. 100 après cinq jours
Huile de lin de Bombay	2,18	8,11	9.67
— —	0,32	3,94	7,07
— —	4,02	5,41	5.88
— —	3,15	4,57	5,36
— —	3.35	5,02	5,69
— —	0	2,07	4,56
— —	0.16	4,32	5,65
— —	0	3,88	5,12
— —	0	2,08	4,80

(1) Vernis et huiles siccatives, p. 159.
(2) Manuel du fabricant de vernis, p. 81.

	Augmentation p. 100 après un jour.	Augmentation p. 100 après trois jours.	Augmentation p. 100 après cinq jours.
Huile de lin de Bombay.. ..	1,16	4.81	5,14
— —	0.32	4.27	5.59
— de Plata.......	1,16	4,64	5,14
Huile d'éléococca...........	0	1,09	2.09
—	0	0,57	1.73
Huile de lin de pays..... ..	3,09	7	8,13
— —	0.83	4.65	5,14

Extrait. — La détermination de l'extrait est une modification de l'essai précédent, elle a été proposée par Edson et Hawley (1). On pèse 2gr,5 d'huile que l'on fait couler, à l'aide d'éther, dans une fiole jaugée de 20 centimètres cubes et on prend 5 centimètres cubes de la solution que l'on verse régulièrement sur une bande de papier à filtrer.

Après évaporation de l'éther, la bande est épuisée au Soxhlet par l'éther pur. L'opération demande trois heures. La solution éthérée est évaporée, le résidu est traité par un peu d'alcool absolu et le récipient est séché à l'étuve pendant deux heures, puis pesé.

Quand on laisse les bandes sécher à l'air libre, on constate les variations suivantes, suivant le nombre de jours pendant lesquels on a laissé sécher les bandes :

		Extrait p. 100.			
	Indice d'iode.	3 jours.	1 semaine.	2 semaines.	3 semaines.
Huile de lin nº 1.......	194	46.4	26,0	20,2	20,6
— — nº 2.......	179	76,4	33,4	29,8	
Huile de colza..........	99		100.6	100,8	101,2
Huile de lin nº 1 + 20 p. 100 huile de colza.	176		36,8	29,6	30,0

Il faut quinze jours pour atteindre une oxydation constante.

En séchant les bandes à l'étuve, après les avoir laissées une nuit à l'air, on abrège considérablement la durée ci-dessus, comme le montrent les chiffres suivants :

(L'indice d'iode est obtenu par la méthode de Wijs).

	Indice d'iode.	2 heures.	8 heures.	17 heures.
Huile de lin nº 1......	194	14,0	13,2	10,0
Huile de colza.........	99	100,6	100.2	74,0

(1) Recherches des falsifications de l'huile de lin (*The Analyst*, 1913, p. 3).

Il suffit donc de sécher deux heures à 100°.

Voici quelques résultats analytiques donnés par les auteurs :

	Indice d'iode.	Extrait p. 100 (2 heures).
Huile de lin	194	14,0
— —	174	19,2
Huile de colza	99	100,6
Huile de lin + 20 p. 100 huile de colza	176	21
— — + 20 p. 100 huile de coton	179	19,4

Il y a une relation très nette entre les indices d'iode et les extraits.

L'extrait maximum peut se calculer à l'aide de l'équation :

$$\text{Extrait} = 81,9 - 0,35\ I,$$

I étant l'indice d'iode.

Réactions colorées. — Les réactions colorées étaient jadis très employées et Th. Château a publié un tableau servant de marche pour la recherche des huiles par les réactions colorées (1). Ces réactions sont fort nombreuses.

Un certain nombre de réactifs spéciaux ont été préconisés : Poutet, Labiche, Hauchecorne, Baudouin, etc. Toutes ces méthodes anciennes ont cédé la place aux déterminations dont nous avons parlé précédemment. Néanmoins un certain nombre de réactions colorées très caractéristiques sont encore utilisées.

C'est ainsi que pour la recherche spéciale de l'huile minérale dans l'huile de lin (2), on prépare d'abord un réactif en ajoutant quelques gouttes d'une solution étendue de sulfocyanure d'ammonium à une solution de perchlorure de fer renfermant 1 milligramme de fer par centimètre cube.

A 10 centimètres cubes d'huile, on ajoute 15 gouttes de la solution précédente et on agite : avec l'huile de lin pure la teinte obtenue est jaune serin ; elle est brunâtre si l'huile de lin contient de l'huile minérale. Agité avec 6 centimètres cubes d'alcool méthylique, le mélange précédent laisse surnager, après repos, une solution alcoolique incolore, dans le cas de l'huile de lin pure, et jaune ou

(1) Les corps gras industriels, p. 29 à 46.

(2) Parenasse, Moyen rapide de déceler la présence de l'huile minérale dans l'huile de lin (*Annales des falsifications*, mars 1911, p. 161).

rose, selon la teneur, dans le cas d'huile de lin contenant une huile minérale. La solution alcoolique colorée précipite en noir par le sulfure d'ammonium et en bleu par le ferrocyanure de potassium.

Les huiles réduisant les solutions de permanganate de potassium, on peut mesurer le volume d'huile nécessaire pour décolorer un volume connu d'une solution de permanganate. On a trouvé :

Huile de lin	100
— de colza	190
— de chènevis	283

Solubilité alcoolique. — Th. Château avait examiné la solubilité des huiles dans l'alcool à 10 p. 100 d'éther et pensait qu'en dressant au préalable un tableau des solubilités des différentes huiles, on pourrait se rendre compte des fraudes d'une huile donnée en traitant un volume mesuré de cette huile par un volume connu d'alcool éthérisé, puis en mesurant, après agitation, le volume se séparant de la solution.

M. Tixier a repris cette question (*loc. cit.*). Il détermine deux solubilités. Les acides libres, les matières colorantes, etc., étant plus solubles dans l'alcool que le noyau gras, le premier traitement alcoolique donne une solubilité dite *initiale* ; en continuant les épuisements, on arrive à une solubilité stationnaire dite *finale*. En opérant avec 100 centimètres cubes d'alcool et en laissant évaporer la solution, on obtient les chiffres suivants, indiquant la quantité d'huile, en grammes, dissoute dans 100 centimètres cubes d'alcool à 90°.

	Solubilité initiale.	Solubilité finale.
Huile de colza	0,37	0,08
— de lin	0,85	0,26
— de chènevis	1,30	0,27
— de cameline	2,53	0,30
— d'œillette	3,81	0,82
— de ricin	∞	∞

DISSOLVANTS DIVERS

Parmi les divers dissolvants qui ne sont pas des corps gras, certains s'évaporent complètement pendant la formation de la pellicule sèche (alcool) ; d'autres, au contraire, laissent un résidu plus ou moins important, contribuant à la formation de la couche protectrice (essence de térébenthine).

Essence de térébenthine. — Nous avons déjà décrit les gemmes de différentes espèces de pins et le produit solide qui est le résidu de leur distillation.

Cette distillation se pratique sur la gemme purifiée, dans une chaudière en cuivre. Le plus vieux procédé de distillation, encore en usage dans bien des usines, utilise une chaudière en cuivre, chauffée à feu nu. Elle se compose d'un alambic où arrive la gemme provenant d'un réservoir. Par un robinet supérieur, on introduit jusqu'à 30 p. 100 d'eau, dans le but de faire la distillation sans trop élever la température. C'est d'ailleurs une opération assez difficile à mener à bien, l'ouvrier ne se guidant que sur le bruit qu'il entend pour juger de la quantité d'eau à introduire. Il arrête cette addition quand l'eau qui distille ne contient plus d'essence. Il suffit alors de pousser un peu le feu pour éliminer ce qui reste d'eau.

La colophane restant dans la chaudière est extraite de l'appareil par un robinet placé à la partie inférieure. La condensation de l'eau chargée d'essence se fait dans un serpentin, communiquant avec un récipient. Il y a séparation en deux couches dans ce récipient, l'essence surnageant l'eau.

On a proposé, il y a fort longtemps, pour régulariser l'opération et obtenir des colophanes plus blanches, de distiller à la vapeur.

Dans un alambic noyé dans un bain de sable, se trouve un serpentin où circule de la vapeur surchauffée. La gemme est amenée par un tuyau débouchant à peu près au centre de l'alambic. L'essence distille et on enlève la colophane par un tuyau partant du fond de l'alambic.

Il est intéressant de travailler sur des gemmes aussi propres que possible. Pour y parvenir, on a proposé d'employer la terre de pipe, à raison de 8 à 10 p. 100, dans le récipient servant à alimenter

l'alambic. L'eau est entraînée au fond du récipient (1). Pour séparer la gemme propre, on turbine vers 50°, la filtration se faisant sur une série de toiles de plus en plus fines. Le liquide se sépare en deux couches : de l'eau à la partie inférieure du récipient, une gemme riche en essence à la partie supérieure (2).

Un des appareils récents, utilisant la vapeur, est celui de

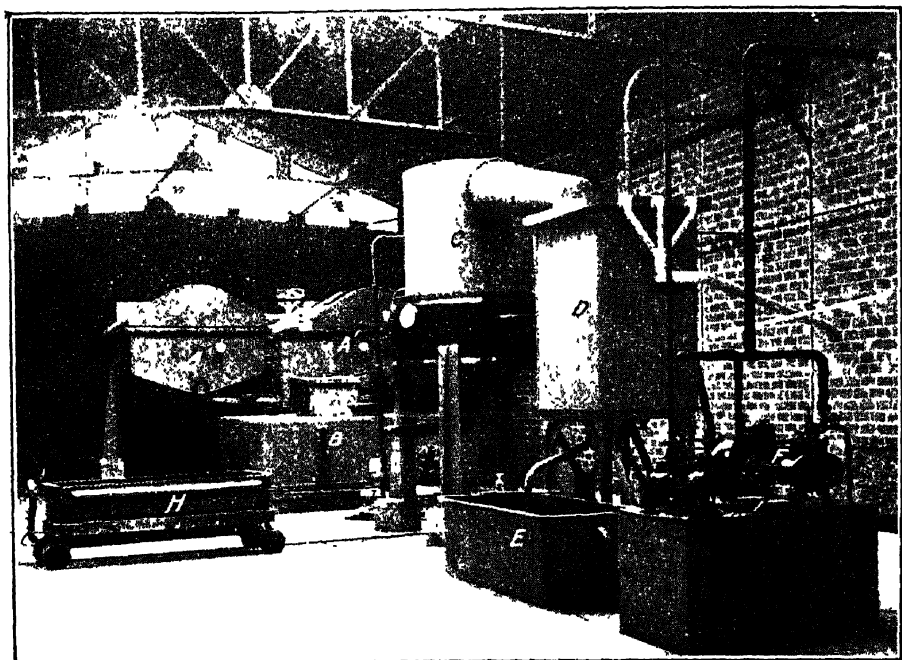



Fig. 4. — Distillation à la vapeur.

MM. Dorian frères. L'alambic est en acier, le double fond est alimenté par un générateur quelconque.

Des tubes réchauffeurs existent à l'intérieur de l'alambic dont la cucurbite est de forme prismatique. Une vanne règle l'introduction de la gemme et une autre vanne la sortie des brais. La condensation s'opère dans un condenseur tubulaire et un serpentin.

La figure 4 représente une installation complète d'une distillerie d'essence à l'aide des appareils H. Ropars.

(1) Ch. de la Roche, Procédé d'épuration des térébenthines. Brevet français 270 147, 1897.

(2) Ch. de la Roche, Perfectionnements apportés à la fabrication de l'essence de térébenthine. Brevet français, 282 964, 1898.

La gemme à distiller est versée dans des malaxeurs A et A′ chauffés à la vapeur. La gemme chauffée et malaxée passe ensuite dans une caisse de repos B, ayant été filtrée au préalable.

Un monte-jus I, réchauffé par une double enveloppe de vapeur à 4 kilogrammes de pression, permet de faire monter la gemme filtrée dans l'alambic C.

D est un condenseur avec tubes droits horizontaux.

Dans le bassin florentin E, l'eau et l'essence sont séparées par différence de densité.

Un wagonnet H, réchauffé par une double enveloppe de vapeur, reçoit la colophane.

L'alambic C est construit comme le montre la figure 5. Il y a une

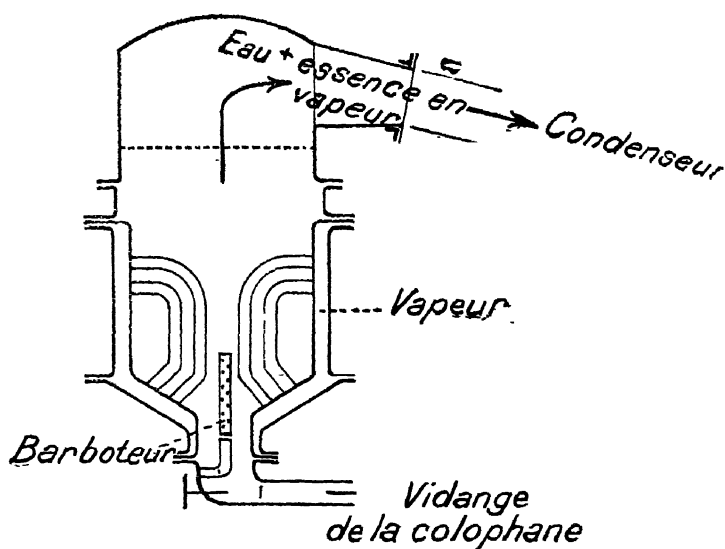



Fig. 5. — Alambic de distillation à la vapeur.

double enveloppe de vapeur, avec faisceau tubulaire et un barboteur.

Quand on commence la distillation, le réchauffage de l'enveloppe et du faisceau tubulaire suffit pour faire distiller l'essence.

Vers la fin de la distillation, il faut se servir également du barboteur.

Dans un alambic pouvant contenir 450 litres de gemme par opération, la distillation dure environ trente minutes.

La maison Ropars a perfectionné la condensation en créant un serpentin en huit parties (fig. 6).

S'il arrive un accident en cours de distillation, on isole immé-

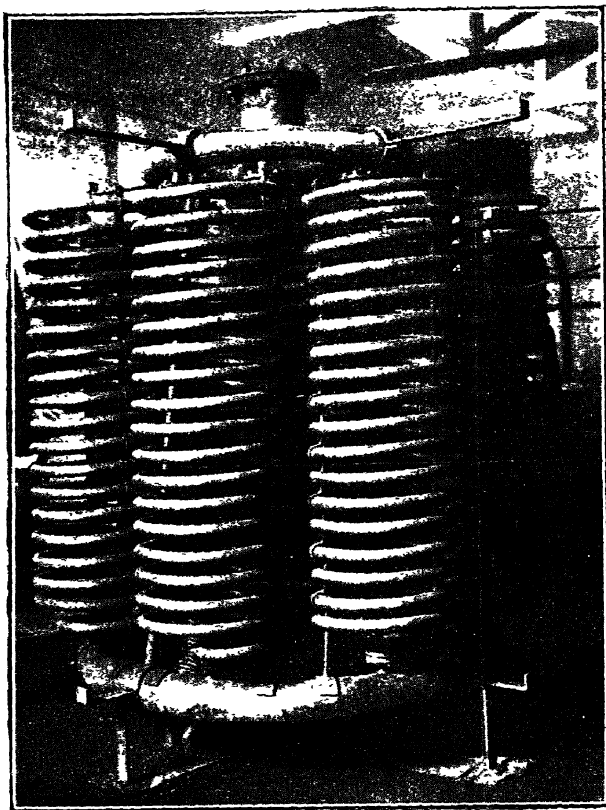



Fig. 6. — Serpentin multiple.

diatement le serpentin abîmé et on continue la distillation avec les sept autres serpentins.

Il existe naturellement autant d'essences différentes qu'il y a de gemmes diverses. Nous allons étudier les principales.

ESSENCE FRANÇAISE. — Le rendement en essence varie avec le le mode de distillation adopté (1) :

(1) P. CURIE, *Annales du Génie civil*, 1874.

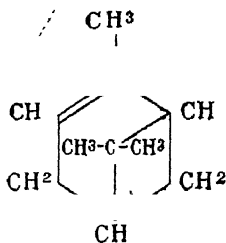
	Feu nu.	Vapeur.
Essence	16	20
Colophane	70	66
Impuretés	14	14

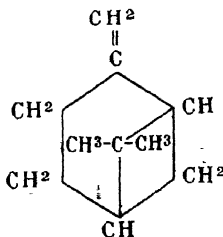
Avec des appareils bien conduits, on peut obtenir, par distillation à feu nu, de 17 à 18 p. 100 d'essence et de 62 à 64 p. 100 de colophane, la perte atteignant de 18 à 20 p. 100. Les impuretés constituant les pertes sont de l'eau, des débris de bois et de la terre.

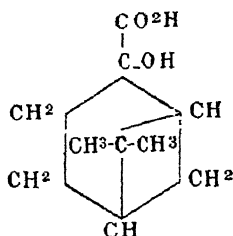
Les chiffres ci-dessus sont la moyenne d'une campagne, car si les gemmes d'avril peuvent donner de 22 à 23 p. 100 d'essence, celles de fin de récolte ne donnent pas plus de 13 à 14 p. 100.

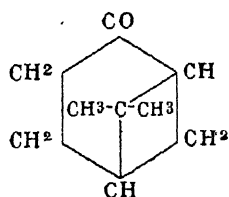
L'essence de térébenthine française est constituée principalement par un carbure appelé primitivement *térébenthène* $C^{10}H^{16}$ et dont Kekulé avait donné une formule de constitution dérivant du cymène. C'était un noyau benzénique, avec un groupe méthyle et un groupe propyle, en position para.

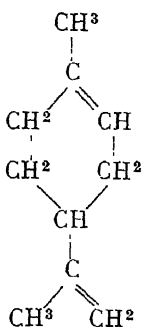
Les travaux modernes ont conduit à une autre constitution du carbure de l'essence, qu'on appelle maintenant *pinène* et auque Wagner attribue la formule de constitution :

CH³
CH CH
CH³-C-CH³
CH² CH²
CH

Dans l'essence américaine, il y a du pinène droit et dans l'essence française du pinène gauche. De plus, dans l'essence française, Semmler a caractérisé un peu de *pseudopinène* ou *nopinène*, différant du pinène par la position de la double liaison :

CH²
‖
C
CH² CH
CH³-C-CH³
CH² CH²
CH

C'est ce nopinène qui paraît donner l'acide *nopininique*

```
              CO²H
               |
              C.OH
            /      \
      CH² /          \ CH
         |  CH³-C-CH³ |
      CH² \     |     / CH²
            \   |   /
               CH
```

quand on oxyde l'essence de térébenthine par le permanganate. L'acide nopinique fond à 125°. Oxydé par le peroxyde de plomb et l'acide sulfurique, il se transforme en une cétone, la *nopinone*.

```
               CO
            /      \
      CH² /          \ CH
         |  CH³-C-CH³ |
      CH² \     |     / CH²
            \   |   /
               CH
```

Chauffé à 250°, le pinène se transforme en *dipentène*:

```
          CH³
           |
           C
          / \\
      CH²     CH
       |       |
      CH²     CH²
         \   /
          CH
           |
           C
          / \\
      CH³     CH²
```

carbure à odeur de citron.

A peu près insoluble dans l'eau, l'essence de térébenthine se dissout dans l'alcool et dans l'éther.

Sous l'action de l'acide sulfurique, il se forme des isomères et des polymères, en même temps que du cymène et de l'acide sulfureux. Parmi les polymères fournis, on trouve principalement du *colophène* $C^{20}H^{32}$, huile incolore, ayant une fluorescence bleue, à point d'ébullition compris entre 300° et 315°.

C. Claudius prépare ainsi ces polymères : dans 1 kilogramme

d'essence de térébenthine, il verse lentement 100 grammes d'acide sulfurique 66° B. Après cinq heures de contact et d'agitation, il se forme deux couches. Les polymères sont dans la couche supérieure ; il les sépare des eaux acides. Lavés avec une solution de carbonate de soude à 3 p. 100, les polymères donnent une émulsion laiteuse d'où on les retire par chauffage à 50°.

L'eau est éliminée par chauffage à 100°, dans le vide.

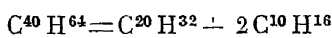
En distillant dans le vide, avec admission d'une petite quantité d'air, il passe du pinène, du cymène, etc., de 165° à 175°, puis, entre 200° et 220°, des polymères de densité 1,8 à 1,9 (?) de nuance jaune foncé.

Les premières portions, représentant environ 33 p. 100, rentrent en fabrication.

Claudius a proposé l'emploi de ces polymères, en mélange avec un copal pyrogéné, pour la fabrication de peintures résistant aux acides (1).

Riban a préparé un polymère par l'action du trichlorure d'antimoine, le *tétratérébenthène*, corps amorphe, transparent et jaunâtre de $D_0 = 0,977$.

Ce corps est insoluble dans l'alcool, mais, si on le chauffe, il se dépolymérise :

$$C^{40}H^{64} = C^{20}H^{32} + 2C^{10}H^{16}$$

en donnant des corps solubles dans l'alcool. Riban s'est basé sur ce fait pour expliquer la raison qui nécessite une pyrogénation préalable pour rendre solubles les gommes à vernis (2).

L'action de l'acide chlorhydrique conduit à des produits d'addition $C^{10}H^{16}HCl$ et $C^{10}H^{16}2HCl$; le premier de ces corps a une odeur très nette de camphre et se présente sous l'aspect de cristaux blancs et mous, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

La combinaison du chlore ou du brome a lieu molécule à molécule : les produits obtenus sont instables, L'iode ne se fixe pas ; il détruit la molécule avec production, entre autres produits, d'acide iodhydrique.

(1) Couleurs et vernis industriels (*Rev. des prod. chim.*, juin 1918).
(2) SCHUTZENBERGER, Traité de chimie générale, t. VI, p. 81.

L'essence est un antidote du phosphore parce que ce dernier est facilement soluble dans l'essence en donnant une solution non toxique.

L'acide azotique fumant isomérise d'abord le carbure; il y a ensuite production d'acides organiques divers.

Berthelot a montré que l'action du permanganate de potassium conduit à des acides résineux solubles dans l'eau et à une résine neutre qui est peut-être un isomère du camphre.

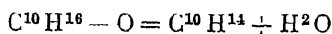
Le chlorure d'aluminium permet également une polymérisation, mais le polymère obtenu $(C^{10}H^{16})^n$ fond à basse température (77-78°). Chauffé en présence de chlorure d'aluminium, il se décompose en donnant des carbures saturés et polyméthyléniques, parmi lesquels le décanaphtène (1).

Quand on expose l'essence de térébenthine à l'air, elle se résinifie et il se forme des petites quantités de cymène, d'acide formique, d'acide acétique et d'acide carbonique.

En plaçant 100 grammes d'essence de térébenthine sur le mercure d'une cloche contenant de l'oxygène, Berthelot a constaté, au bout de trente jours, une absorption d'oxygène de 3,4 p. 100 avec une essence française et de 4,7 p. 100 avec une essence américaine. Il s'était formé 0,1 p. 100 d'acide carbonique. Ce phénomène est particulièrement intéressant à signaler pour le fabricant de vernis. L'oxygène est absorbé de deux façons nettement différentes :

1° Par simple dissolution ; l'oxygène ainsi absorbé est facilement disponible et il joue un rôle considérable dans le phénomène de dessiccation des vernis, rendant l'essence de térébenthine bien supérieure, et même incomparable, à tous ses substituts qu'on ne devrait jamais employer seuls, mais seulement en coupage. L'essence de térébenthine est un véritable support à oxygène. Weissberg et Engler ont indiqué qu'à 100°, l'essence peut absorber une très forte proportion d'oxygène.

2° Par combinaison sous forme d'oxydation incomplète du pinène, on a :

$$C^{10}H^{16} - O = C^{10}H^{14} + H^2O$$

(1) Steinkopf et Freund, Action du chlorure d'aluminium sur l'essence de térébenthine (*Bull. Soc. chim.*, II, 1914, p. 420).

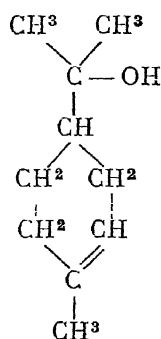
Il s'y produit également, à côté du cymène et de l'eau, des acides acétique, formique et carbonique.

L'hydratation de l'essence de térébenthine conduit aux quatre corps suivants :

1° Le *terpinéòl* ou *hydrate de terpène*, bouillant vers 110°, obtenu en laissant réagir assez longtemps un mélange ainsi composé :

	Parties.
Essence de térébenthine	10
Alcool à 90°	15
Acide sulfurique D = 1,640	5

Le terpinéol est un alcool tertiaire, répondant à la formule :

```
CH³   CH³
  \   /
    C — OH
    |
    CH
   /  \
CH²    CH²
 |      |
CH²    CH
   \  //
    C
    |
   CH³
```

Son odeur rappelle à la fois celles du muguet et du lilas.

2° La *terpine* $C^{10}H^{16}2H^{2}O$, cristaux fondant à 103° et bouillant à 250°. On prépare la terpine en laissant l'hydrate de terpine sous une cloche à acide sulfurique et en maintenant la température à 100°.

3° L'*hydrate de terpine*, cristaux incolores, fondant à 100°, de formule $C^{10}H^{16}3H^{2}O$. On l'obtient en hydratant l'essence de térébenthine, en présence d'alcool et d'acide nitrique.

4° Le *terpinol* $C^{10}H^{16}H^{2}O + C^{10}H^{16}$. C'est un mélange de terpinéol et de pinène. Il se prépare en soumettant l'hydrate de terpine à l'action de l'eau acidulée bouillante ou en distillant le dichlorhydrate d'essence de térébenthine avec de l'eau potassique.

La distillation de l'essence française commence vers 155° ; nous avons trouvé, en distillant 200 centimètres cubes :

154-155°	79 cc.
155-156°	35 —
156-157°	18 —
157-158°	14 —
158-159°	11 —
159-160°	9 —
160-165°	18 —
165-170°	3 —

Cette essence avait un indice de réfraction de 1,470 et une densité à 16°,5 de 0,8725.

Chercheffsky a donné les caractères suivants du fractionnement de deux essences françaises (1) :

I

	Volume du distillat p. 100.	D_{15}.	Indice de réfraction à 15°.
	—	—	—
Telle que	—	0,8705	1,4758
157-160°	64,7	0,8644	1,4726
160-165°	17,5	0,8666	1,4744
165-170°	5.6	0,8683	1,4753
> 170°	12,2	0,9107	1,4933

II

Telle que	—	0,870	1,4756
157-160°	53,7	0,865	1,4732
160-165°	29,4	0,866	1,4742
165-170°	6,3	0,891	1,4756
> 170°	10.5	0,9108	1,4930

D'après Darmois, les portions qui passent entre 155° et 163° renferment deux carbures : un carbure lévogyre, existant dans toutes les essences, à dispersion faible et un carbure à dispersion forte, dextrogyre ou lévogyre, selon les essences (2).

Le dépôt cristallin qui se forme dans les réservoirs en tôle contenant l'essence de térébenthine a été analysé par Kingzeit et Woodcock; c'est un formiate de zinc de formule $(CO^2H)^2Zn, 2H^2O$. On produit ce sel en attaquant le zinc par des vapeurs humides d'es-

(1) Détermination de la provenance d'un naphte, 1 volume, 1919, p. 120.

(2) Sur la composition des essences de térébenthine (*Journ. de pharm. et de chim.*, I, 1910, p. 167).

sence ; avec l'essence sèche, la réaction n'a pas lieu. Avec l'essence russe et l'essence américaine, le contact de l'eau suffit pour donner naissance aux acides formique et acétique (1).

Commerce français de l'essence de térébenthine (2). — Il est assez curieux de suivre les variations de ce commerce spécial.

Le 22 juin 1725, une ordonnance royale réglementait en vingt-deux articles la fabrication et le commerce des résineux. Les propriétaires n'avaient pas le droit de détruire, comme ils le désiraient, les forêts qu'ils exploitaient et l'article 2 de l'ordonnance précitée nous renseigne clairement à ce sujet : « Les patrons et tous autres, convaincus d'avoir mis, de propos délibéré ou pendant la nuit, le feu aux landes, seront punis de mort comme incendiaires publics. »

Les fluctuations des cours des résineux ne se produisirent pas toujours sans troubles. C'est ainsi qu'au moment de cours tout à fait extraordinaires, les 6 et 7 avril 1863, à Sabres, les résiniers organisèrent une véritable petite émeute.

Déjà, en février 1836, époque où l'essence était montée de 35 francs à 52 francs, un rassemblement armé s'était formé à Lespéron.

Pour comprendre ces mouvements, il faut se souvenir que résiniers et propriétaires sont liés par des usages locaux. Ceux de Saint-Martin de Seignaux, par exemple, nous apprennent ceci : « Le prix de la gemme se partage par moitié jusqu'à 60 francs la barrique ; le transport, dans ce cas, des résines se paie par moitié.

« Lorsque le prix de la barrique est supérieur à 60 francs, le maître touche tous les prix, mais supporte tous les frais de transport. »

Voyons comment ont varié les cours de l'essence de térébenthine.

Le premier cours officiel est du 28 juin 1733. A cette époque, l'essence était cotée 15 livres ; en 1784, elle tombait à 8 livres 14 s. ; c'est le cours le plus bas auquel on l'ait vue.

Les années suivantes mènent rapidement au cours de 36 livres ;

(1) Production d'acide formique par oxydation de l'essence de térébenthine (*Bul. Soc. chim.*, II, 1911, p. 109).

(2) D'après rapport présenté au syndicat des fabricants de vernis par MM. Villermot, Perrot et Coffignier, 1906.

mais, en 1800, les prix tombent à 14 francs les 100 kilogrammes. En 1801, on cote 23 francs.

Le 18 septembre 1802, Lassalle, teinturier à Dax, écrivait à un nommé Giron, négociant à Bayonne : « Les résines sont à un prix fou, il s'en est vendu à 10 francs les 100 kilogrammes, j'ai quitté le marché pour faire cette lettre et profiter du départ des bateaux.

« Celle que j'ai achetée pour vous est à divers prix, la moins chère est payée 9 fr. 25.

« Les huiles ont valu aujourd'hui 22 francs: tout annonce une hausse sur ce liquide. »

En 1807, l'essence est cotée 10 francs et, pendant plusieurs années, les prix oscillent entre ce cours et celui de 25 francs (1).

En 1834, on atteint le prix de 30 francs.

En 1845 seulement, on arrive à 34 francs, puis, jusqu'en 1850, on observe des cours variant de 18 à 25 francs.

En 1853, le prix de l'essence monte jusqu'à 50 francs ; en 1855, nouveau fléchissement jusqu'à 32 francs.

En 1857, époque où le système Hugues s'introduit, on arrive à des cours extrêmement élevés, 87 francs en octobre. Les prix se maintiennent jusqu'en 1861. Mais, dès la fin de l'année, la hausse s'accentue encore et on atteint 132 francs en novembre.

En 1862, c'est l'époque de la guerre américaine, les prix les plus fantastiques sont pratiqués : on débute, en janvier, à 145 francs pour monter en octobre à 254 francs. En 1863, l'essence vaut encore de 125 à 270 francs. En 1864, on ne paie pas moins de 128 francs, mais on ne dépasse pas 183 francs. Pourtant, dans le Marensin, la barrique de gemme se paie jusqu'à 280 francs.

A partir de 1865, nouvelle baisse jusqu'en 1870 où l'essence est cotée 45 francs en octobre.

Dès 1871, la hausse recommence : en 1872 et 1873, on note le prix de 100 francs ; de 1874 à 1879, les prix extrêmes sont les suivants: 41 et 72 francs; on cote le plus souvent de 47 à 50 francs.

De 1880 à 1883, on oscille entre 60 et 99 francs : de 1884 à 1888, on passe de 45 à 65 francs ; de 1889 à 1897, de 73 à 39 francs.

(1) Cuzacq, Prix des matières résineuses pendant une période de plus de cent ans. Dax, 1902.

Depuis 1899, les cours ont varié comme suit :

	Francs.
1899	68 à 88
1900	75 à 95
1901	48 à 55
1904	77 à 100
1905	78 à 118
1906	85 à 118
1907	70 à 114
1908	52 à 83
1909	54 à 91
1910	88 à 120
1911	68 à 150
1912	60 à 88
1913	52 à 67

Au moins de juillet 1914, on cotait l'essence de térébenthine 72 francs et le cours d'octobre était de 56 francs.

Au commencement de 1915, les cours remontaient lentement pour atteindre, pendant le premier semestre, 69 francs et, vers la fin de l'année, 101 francs.

La hausse a continué en 1916 :

Janvier	110 fr.
Septembre	112 fr.
Décembre	155 fr.

Pendant l'année 1917, on peut noter :

Juillet	140 fr.
Décembre	220 à 225 fr.

A partir de 1918, la hausse s'accentue. On a atteint, en 1918, le prix de 450 francs et même de 500 francs. En 1919, même mouvement de hausse portant au cours de 800 francs.

Enfin, au début de 1920, on a connu le cours extraordinaire de 1 000 francs ; il est vrai qu'à ce prix les transactions étaient nulles.

Au début de l'été 1920, on était retombé aux environs de 850 francs, le mouvement de baisse s'accentuant de jour en jour.

Les prix de l'essence de térébenthine ne suivent aucune marche logique.

Comme l'écrit M. Cuzacq, l'essence vaut souvent ce que l'intermédiaire la fait valoir.

Le *Républicain landais* du 14 juin 1901 déclare : « Selon les intérêts que peuvent avoir certains membres du marché, à la baisse ou à la hausse, les apports déclarés sont forts ou faibles. Inutile d'ajouter que les gros marchés sont constitués par des apports factices. »

Il est bien certain que toute la région landaise joue sur l'essence.

La *Petite Gironde* l'écrit formellement (articles des 14, 16, 20 et 21 août 1901) : « D'ailleurs, il n'y a pas à le dissimuler, on compte même sur les grandes variations des cours et sur la facilité de les provoquer pour essayer de réaliser des bénéfices que la transformation de la matière première et la vente de produits fabriqués ne peuvent régulièrement donner. »

C'est en 1886 que les producteurs et fabricants ont obtenu des droits protecteurs de 12 francs sur le poids brut pour importations directes. A cette époque, personne n'a protesté, les propriétaires des Landes ne tirant qu'une faible rémunération de leur travail. Toutefois, les fabricants, n'étant pas en relations directes avec les acheteurs, ne profitèrent pas beaucoup de cette faveur.

Les producteurs livrent, en effet, aux marchés de Dax et de Bordeaux, marchés fermés où les cours sont établis comme il vient d'être dit plus haut.

En 1902, une entente avec les producteurs américains, capables de suffire à la consommation mondiale, a permis aux producteurs landais d'augmenter considérablement leurs exportations, comme le montrent les chiffres suivants :

		Kilos.
1903	environ	7.500.000
1904	—	5.000.000
1905	—	12.000.000

Alors que l'écart entre le cours du marché et celui des vendeurs a été longtemps de 7 à 8 francs par 100 kilogrammes (pour logement et bénéfice), on l'a vu passer à 10 francs, puis à 11, 12 et même 14 francs.

Il y a fort longtemps que des hausses exagérées attirèrent l'attention du pouvoir. Le 27 décembre 1776, de Sartine, ministre de la Marine, écrivait à l'Intendant de la Guyenne : « Je suis informé, Monsieur, que les prix du brai et de la résine qui se tirent des

Landes de Bordeaux, ont considérablement augmenté depuis quelque temps et que ce renchérissement a pour cause les enlèvements qui s'en font pour l'Angleterre, l'Irlande et la Hollande », et le ministre ajoutait plus loin : « Vous voudrez bien vous occuper à l'avance de la recherche des moyens à employer pour empêcher jusqu'à un certain point l'exportation à l'étranger. »

Pendant longtemps, les Landes n'ont pu exporter l'excédent de leur production qu'en faisant payer aux étrangers moins cher qu'aux industriels français.

Le tableau suivant, relatif au deuxième semestre 1904, nous renseigne à ce sujet (1).

	Kilos.		Francs.
	—		—
Importation	1.267.700	=	128.000
Exportation	6.736.500	=	4.457.000

A cette époque, l'essence française s'exportait donc à moins de 70 francs les 100 kilogrammes, quand le consommateur français la payait 100 francs.

***

Essence américaine. — Appelée encore *pinoline*, a une odeur particulière, très agréable. Nous avons trouvé :

D_{10}	0,8805
Indice de réfraction	1,4720

La distillation de 200 centimètres cubes donne :

154-155°	66 cc.
155-156°	45 —
156-157°	26 —
157-158°	16 —
158-159°	9 —
159-160°	9 —
160-165°	24 —

E. J. Parry a analysé de nombreux échantillons et donné les limites suivantes (2) :

Densité à 15°	0.862 à 0,870
Indice de réfraction	1,468 à 1,473

(1) Schweizer, La distillation des résines, p. 234.

(2) Térébenthine d'Amérique (*Ann. de chim. analyt.*, 1913, p. 329, d'après *Chem. and Drugg.*, 1912, p. 52).

Point d'ébullition initial...........	154° à 155°,5
Distillant au-dessous de 160°......	72 à 74,5 p. 100
— — 170°......	95 à 97,5 —
Indice d'iode (Hübl).............	360 à 375
— de brôme..................	1,96 à 2.31

Essence russe. — C'est une essence particulière, obtenue par distillation pyrogénée ou à la vapeur de plusieurs parties de pins sylvestres. Son odeur est fort désagréable. Elle contient, d'après Tilden, trois carbures bouillant à 156°, 171° et 175°.

Nous avons trouvé, sur un échantillon de cette essence :

D_{13}..	0,8755
Indice de réfraction..........................	1.4760

Distillation sur 200 centimètres cubes :

157-160°..	3 cc.
160-165°..	78 —
165-170°..	59 —
170-175°..	28 —
175-180°..	12 —
180-185°..	6 —

Les trois premiers centimètres cubes ont une odeur très forte qui va en diminuant au fur et à mesure que la distillation se poursuit.

Parry a examiné un grand nombre de types d'essence russe et a donné les chiffres extrêmes qu'il a trouvés (1).

D_{15}............................	0,862 à 0,872
Rotation........................	÷3° à +20°
Indice de réfraction à 20°........	1,470 à 1,475
Solution KOH à 5 p. 100 absorbée.	Pas plus de 3 p. 100
Distillé au-dessous de 155°........	— 1 —
— — de 170°........	Pas moins de 15 —
— — de 180°........	— 95 —

Pour épurer et améliorer l'essence russe, MM. Tassilly et Sterkers ont fait breveter un procédé basé sur l'emploi du permanganate de potasse (2).

(1) L'essence de térébenthine russe (*Journ. de pharm. et de chim.*, II, 1912, d'après *The Chem. and Drugg.*, 1912).
(2) Brevet français (*Revue des prod. chim.*, 20 mai 1913).

Ils emploient :

	Kilos.
Essence russe	1000
Solution de permanganate à 5 p. 100	100

en agitant à froid, pendant cinq heures.

Après repos, l'essence est décantée et agitée à nouveau, pendant le même laps de temps, avec 50 litres d'une solution de soude à 36° B. L'essence décantée une seconde fois est distillée dans le vide et entraînée par la vapeur d'eau. On clarifie et dessèche par filtration. Le produit obtenu est neutre, jaune pâle et sans odeur.

Les trois essences que nous venons de décrire étant les plus connues, nous résumons ci-dessous comment nous avons trouvé qu'elles se comportaient à la distillation :

	Française.	Américaine.	Russe.
	Cent. cubes.	Cent. cubes.	Cent. cubes.
154-155°	79	66	
155-156°	35	45	
156-157°	18	26	
157-158°	14	16	
158-159°	11	9	
159-160°	9	9	3
160-165°	18	24	78
165-170°	3		59
170-175°			28
175-180°			12
180-185°			6
Reste	12	4	12
	199	199	198

Ce qu'on peut résumer ainsi :

	Française.	Américaine.	Russe.
	P. 100	P. 100	P. 100
155-160°	83	85,5	15,0
155-165°	92	97,5	40,5

et tiendrait à expliquer la préférence que l'on a donnée pendant longtemps à l'essence américaine, tout en montrant la différence considérable de l'essence russe.

Essence de pin d'Alep. — Les caractéristiques de cette essence sont les suivantes (1) :

(1) Vèzes, Sur la gemme du pin d'Alep (*Bull. Soc. chim.*, I, 1909, p. 931).

	D_{25}.	Pouvoir rotatoire spécifique αd.	Indice de réfraction à 25°.
1................	0,8556	+ 46°,9	1,4640
2................	0.8568	+ 47°,7	1,4652
3................	0.8556	+ 46°.6	1,4638

80 p. 100 de l'essence passent entre 155° et 156°. Il y a 80 p. 100 de *d*-pinène presque pur.

On distille également de la gemme de pin d'Alep en Grèce. L'essence de Grèce a les caractères ci-dessous (1) :

Point d'ébullition 763 ᵐ/ₘ.	Poids en grammes.	D_{25}.	Pouvoir rotatoire 25° αd.	Indice de réfraction 25° nd.
155-156°.	152	0,8543	+ 47°,2	1,4636
156-157°.	57	0,8546	+ 47°	1.4641
157-158°.	39	0,8559	+ 46°,4	1,4653
Résidu ..	13			

L'essence contient donc presque uniquement du *d*-pinène. Les caractères de ce pinène sont très voisins de ceux du *d*-pinène obtenu par Fawitzki en traitant l'essence d'aiguilles de cèdre de Sibérie (2), du même pinène retiré de l'essence de térébenthine d'Algérie (3) et du pinène inactif régénéré de son nitrosochlorure par Wallach (4).

Caractères d'après divers auteurs :

	Tsakalotos.	Flawitzki.	Vèzes.	Wallach.
Point d'ébullition.	155-156°	156°	155-156°	155-156°
D_{25}........	0.8543-0,8546	0,8545	0,8541-0,8547	0,8540
Pouvoir rotatoire α_D.	+ 46°,8 à + 46°,2	+ 45°,04 (à 18°)	+ 47°,4 à + 48°,4	Inactif.
Indice de réfraction (à 25°)......	1,4636 à 1,4638	1,4637	1,4633 à 1,4639	1,4635

Les différentes essences obtenues avec des pins d'Alep de diverses régions, avec des gemmes récoltées à divers époques,

(1) TSAKALOTOS, Sur l'essence de térébenthine du pin d'Alep de l'Attique (*Journ. de Pharm. et de Chim.*, I, 1915, p. 70).

(2) *Journ. für prakt. Chem.*, 1912.

(3) VÈZES, *Bull. Soc. chim.* I, 1909, p. 931.

(4) *Leibigs Annalen*, 1890.

auraient des compositions variant très peu. Le *d*-pinène de ces essences aurait les caractères ci-dessous :

Point d'ébullition sous 760 millimètres.....	155-156°
D_{25}	0,8543
Pouvoir rotatoire α_D	+ 47 à + 48°
Indice de réfraction à 25°	1,4635

Avec l'essence de pin d'Alep, D ois a préparé un pinène pur cristallisé, bouillant à + 155°, α_D = + 48° et représentant 68 p. 100. Le carbure non isolé paraît être le nopinène de Bayer (1).

Essence de Toscane. — La Toscane a produit beaucoup d'essence pendant la guerre ; sa production a dépassé annuellement 3000 tonnes.

Il distille, entre 174° et 180°, du limonène pur représentant 85 à 90 p. 100 de l'essence qui est soluble dans l'alcool à 90°.

Caractéristiques de l'essence (2) :

D_{15}..................................	0,8473	à 0,8507
Indice de réfraction à 20°	1,4731	à 1,4737
Pouvoir rotatoire....................	— 93°,8	à — 97°,3
Point d'inflammation (Abel)..........	+ 50°	à + 51°

Essence espagnole. — En Espagne, la production de l'essence de térébenthine a suivi, pendant ces dernières années, une marche ascendante. Pour la campagne 1898-1899, la production était de 1 866 821 kilogrammes ; toutes les usines espagnoles étaient réunies et exploitées par une seule société, l'*Union resinera española*. En 1905, l'Espagne produisait déjà 3 403 450 kilogrammes d'essence, en employant pour elle-même 789 997 kilogrammes et en exportant 2 613 453 kilogrammes.

L'essence espagnole provient de la gemme du *Pinus halapensis* :

D_{15}..	0,862
Pouvoir rotatoire............................	— 8°,73
Indice de réfraction à 20°......................	1,4654

Traitée par l'acide chlorhydrique sec, l'essence donne de 35 à 40

(1) Pinène pur (*Journ. de pharm. et de chim.*, I, 1910, p 167).
(2) Palazzo, *Les Matières grasses*, mai 1917.

p. 100 d'un monochlorhydrate solide et de 60 à 65 p. 100 d'un chlorhydrate liquide. Le nitrosochlorure du pinène fond à 95° (1).

La consommation intérieure a diminué :

693.366 kilos en 1907
529.981 — 1908

mais les exportations ont augmenté :

3.171.000 kilos en 1907
4.742.699 — 1908

L'essence rectifiée bout entre 155° et 156°; en l'oxydant par le permanganate de potasse, en solution alcaline, on peut entraîner par la vapeur d'eau un produit qui, rectifié dans un courant d'acide carbonique, contient, d'après Madinaveta (2), de l'acide oxalique avec 1,5 p. 100 de nopinate de sodium. Avec les essences française et américaine, Wallach avait obtenu 5 p. 100 de nopinate. Madinaveta explique cette différence par une teneur plus élevée de β-pinène dans les essences française et américaine que dans l'essence espagnole. Il obtient l'acide nopinique pur (fondant à 125-126°), après avoir séparé l'acide oxalique par le chlorure de calcium.

D'une essence d'Andalousie, Donosoro et Fernandez (3) ont également extrait du nopinène, à pouvoir rotatoire + 1°, bouillant à 154-155°. C'est surtout la nature du terrain qui influe sur la production du nopinène.

Essence de Sicile. — Essence fournie par l'oléo-résine du *Pinus species*. Après rectification, ses caractéristiques sont :

D_{20}	0,858 à 0,863
Pouvoir rotatoire	+ 25°
Indice de réfraction à 20°	1,4664 à 1,4681

L'acide chlorhydrique sec donne 25 p. 100 de monochlorhydrate solide et 75 p. 100 de monochlorhydrate liquide (4).

(1) Essence de térébenthine espagnole (*The oil and colours Trad. Journ.*, 1910).

(2) Sur l'oxydation du nopinène de l'essence de térébenthine espagnole (*Bull. Soc. chim.*, II, 1914, p. 785, d'après *Ann. Soc. esp. Pharm. Chim.*, t. 12, 1914).

(3) Sur l'existence du nopinène dans les essences espagnoles (*Bull. Soc. chim.*, II, 1915, p. 114, d'après *Ann. Soc. esp. Pharm. Chim.*, t. 12, 1914).

(4) *The oil and colour Trad. Journ.*, 1910.

Essence des Indes. — On trouve, dans le sud de l'Himalaya, de grandes forêts d'un *Pinus longifolia* produisant une térébenthine dont on retire 14 à 18 p. 100 d'essence et 72 à 77 p. 100 de colophane. Térébenthine à odeur agréable, rappelant l'odeur de la térébenthine des Vosges et ayant donné à l'analyse (1) :

D	0,990
Pouvoir rotatoire (α_D)	— 7°42′
Indice d'acidité	129,0
— d'éther	11,0
— de saponification	140,0

L'essence est dextrogyre : $\alpha_D = + 2°48'$; D = 0,816 ; elle distille de la façon suivante :

165-170°	56 p. $\alpha_D = -2°$
170-175°	20 p. $\alpha_D = +2°48'$
175-180°	9 p. $\alpha_D = +6°50'$
Au-dessus de 180°	15 p. $\alpha_D = +18°12'$

Essence japonaise. — L'essence retirée de la térébenthine japonaise est soluble dans 8 volumes d'alcool à 90°. A la distillation, 80 p. 100 de l'essence passent entre 154° et 169° :

	P. 100
154-157°	48
157-160°	12,7
160-165°	11,7
165-169°	8,0
169-252°	4,0
Au-dessus de 252°	15,0
Résidu	0,5

Les caractéristiques sont :

D_{15}	0,874
Indice de réfraction à 20°	1,4738
Pouvoir rotatoire α_D	—19°17′
Indice d'acide	0,53

Soluble dans 8 volumes d'alcool à 90°.

(1) F. Rabak, *Journ. de pharm. et de chim.*, I, 1906, p. 577.

La distillation sous pression réduite permet de séparer trois portions :

41-43° (sous $10^{mm},5$)
43-50° (— —)
104-107° (— $2^{mm}.5$)

Il y a 73 p. 100 d'α-pinène dans la première portion, du camphène dans la seconde et un sesquiterpène tricyclique dans la troisième ($D_{15} = 0,937$; $N^{D}_{20} = 1,5055$; $\alpha_{D} = + 43°5$) (1).

Le même auteur a poursuivi l'étude de l'essence japonaise (2), l'α-pinène est lévogyre. L'hydrogénation du suesquiterpène a donné un dihydrosesquiterpène aux caractères ci-dessous :

Point d'ébullition........................	99-99° (23^{mm})
D_{15}....................................	0,9294
Indice de réfraction......................	1,4959 (à 20°)
Pouvoir rotatoire.........................	—25°30′

Analyse de l'essence de térébenthine. — Cette question a été traitée par un très grand nombre d'auteurs depuis quelques années et les mémoires publiés sont fort nombreux.

Les prix élevés de l'essence de térébenthine et les nombreux substituts proposés expliquent l'importance qu'il convient d'attacher à l'analyse de l'essence de térébenthine. Nous allons examiner les diverses méthodes, anciennes et nouvelles, en nous attachant à développer les méthodes modernes.

Rappelons que les deux essences les plus employées sont celles de France et d'Amérique.

Jadis, on se contentait de laisser l'essence s'évaporer sur une lame de verre ; l'évaporation devait être à peu près complète, ne laissant qu'un faible résidu. On examinait également la solubilité dans l'alcool à 95° : complète et claire avec l'essence pure, la solution était trouble en présence de benzine.

Barbet a signalé le premier l'adultération de l'essence par adjonction de colophane, de térébenthine et d'huiles de résine (3). Il déterminait le pourcentage de résidu obtenu en laissant évaporer

(1) YEINOSUKE SINOSAKI, Essence de térébenthine japonaise (*Les Matières grasses*, juin 1919, d'après *Journ. of chem. Ind. Tokio*).
(2) *Les Matières grasses*, février 1920.
(3) *Répertoire de chim., app.*, t. I, 1859, p. 377.

l'essence et en pesant ce résidu séché à 170°. Une essence contenant 5 p. 100 de térébenthine donnait 3 p. 100 ; une essence en contenant 10 p. 100 en fournissait 6 p. 100. L'addition de 3 p. 100 de colophane conduisait à un résidu de 5 p. 100 qui s'élevait à 10 p. 100 quand il y avait 10 p. 100 de colophane.

Dans l'essence de térébenthine pure, l'alcoomètre de Gay-Lussac marquait 78,5. Le titre baissait comme suit avec les essences adultérés :

76,1	avec une essence	à 5	p. 100	de térébenthine.
74,2	—	à 10	—	—
75,6	—	à 5	—	de colophane.
73,1	—	à 10	—	—
76,4	—	à 5	—	d'huile de résine
74,2	—	à 10	—	—

Les huiles de résine et le white-spirit sont les adultérants les plus employés.

Indice de réfraction. — A. Zune a constaté que l'addition d'huile de résine augmente l'indice de réfraction et qu'il suffit de 0,5 p. 100 pour une augmentation déjà sensible (1). « Lorsque l'essence est pure, on constate pour les valeurs numériques des divers indices fractionnels une progression arithmétique, tandis que, si elle est falsifiée, soit par l'essence de résine, soit par l'huile de même nature, la progression, tout au moins pour les deux derniers termes, est plutôt géométrique, les derniers produits se concentrant presque entièrement dans le dernier quart du distillat. »

C'est pourquoi Zune a déterminé les indices sur les quatre parties obtenues en distillant 100 centimètres cubes d'essence et en prenant les distillats de 25 en 25 centimètres cubes.

	Indices à 15°
Térébenthine brute	1,51708 à 1,51782
Essence de première distillation	1,47361 à 1,47389
— américaine	1,47282
— de résine	1,47991 à 1,48623
Huile de résine qualité ordinaire	1,53491 à 1,53741
— — blanche française dichroïque	1,53467 à 1,54133

(1) Recherche des huiles de résine dans l'essence de térébenthine (*Mon. scient.*, novembre 1892).

	Indices à 15°
Huile de résine blanche, anglaise non dichroïque...................... :	1.55509 à 1,56622
Essence de térébenthine à 2 p. 100 d'huile de résine blanche française :	
Premier quart de la distillation.......	1,47191
Dernier — — —	1,47903

Nous avons employé la méthode de Zune, en ajoutant des pourcentages divers d'huile de résine blanche à une essence de térébenthine pure et nous avons trouvé (1) :

Essence de térébenthine française garantie pure.	1,4705
— — — (commerce)...	1,470
— — américaine.......... ...	1,472
— — de Russie..............	1,476

	Produit initial.	Premier quart de la distillat.	Dernier quart de la distillat.
Essence française............	1,4705	1,470	1,476
Essence française à 1 p. 100 huile de résine	1,4725	1,469	1,482
Essence française à 2 p. 100 huile de résine	1.4725	1,469	1,482
Essence française à 3 p. 100 huile de résine.............	1,4725	1,469	1,485
Essence française à 4 p. 100 huile de résine............	1,474	1,469	1,486
Essence américaine..........	1,472	1,4675	1,478

Nous n'avons pas trouvé des écarts aussi grands que ceux signalés par Zune. Il est vrai qu'à l'époque où nous avons fait ces déterminations nous avions un réfractomètre Féry ne donnant que la quatrième décimale.

Cette méthode a été modifiée par M. Vèzes (2) qui distille 250 centimètres cubes d'essence pour avoir cinq portions égales. La dernière portion contient l'huile de résine et la colophane, la troisième portion est de l'essence à peu près pure et la première portion renferme les produits étrangers distillant avant l'essence.

(1) Manuel du fabricant de vernis, p. 113.
(2) *Bull. Soc. chim.*, I, 1903, p. 896.

En appelant respectivement les indices n_5, n_3 et n_1, et en faisant les différences, on a :

$$\delta = n_3 - n_1$$
$$\Delta = n_5 - n_3$$

Δ croit avec la proportion H d'huile de résine ajoutée à l'essence, proportion qui se détermine par la formule :

$$\Delta = 0{,}0032 + 0{,}0037\,H$$

δ varie avec les adjonctions de white-spirit, benzine, etc., selon les relations suivantes :

$\delta = 0{,}0007 + 0{,}0002\,P$ pour l'huile de pétrole.
$\delta = 0{,}0007 + 0{,}0008\,M$ — le white-spirit.
$\delta = 0{,}0007 + 0{,}0025\,E$ — l'essence de pétrole.
$\delta = 0{,}0007 + 0{,}0009\,B$ — la benzine.
$\delta = 0{,}0007 + 0{,}0046\,S$ — le sulfure de carbone.

Nous avons appliqué cette méthode à l'examen d'une essence marchande et nous avons trouvé :

$n_1 = 1.4704$ à 17°
$n_3 = 1{,}4709$ —
$n_5 = 1.4794$ —
$\delta = 1.4709 - 1{,}4704 = 0{,}0005$
$\Delta = 1{,}4794 - 1{,}4709 = 0{,}0085$

donnant pour :

Colophane et huile de résine : $\dfrac{0{,}0085 - 0{,}0032}{0{,}0037} = 1{,}43$, p. 100.

Huile de pétrole..... $0{,}0005 = 0.0007 + 0.0002\,P$ = néant.
White-spirit........ $0{,}0005 = 0{,}0007 + 0{,}0008\,WS$ = néant.
Benzène............ $0{,}0005 = 0{,}0007 - 0{,}0009\,B = 0{,}20$ p. 100.
Sulfure de carbone.. $0{,}0005 = 0{,}0007 - 0{,}0046\,S = 0{,}05$ —

En raison de la grande variété de pétroles utilisés, M. Vèces a reconnu que ces formules ne pouvaient plus donner des résultats aussi précis que par le passé (1).

Pourtant Richardson et Bowen ont considéré la détermination de l'indice de réfraction comme supérieure à l'examen polarimé-

(1) L'analyse de l'essence de térébenthine landaise (*Ann. des falsif.*, juillet 1910, p. 265).

trique. L'indice de l'essence de térébenthine pure varie, à 15°,5, de 1,470 à 1,473, alors que celui des hydrocarbures légers est compris entre 1,410 et 1,460. En ajoutant 10 p. 100 d'essence de pétrole bouillant entre 126° et 198°, on trouve un indice de 1,4367 (1).

M. M. Nicolardot et Clément considèrent que le fractionnement à la pression ordinaire altère l'essence ; c'est pourquoi ils ont proposé d'opérer le fractionnement en cinq portions sous pression réduite (2).

DEGRÉ D'INFLAMMABILITÉ. — On le détermine à l'aide de l'appareil de Luchaire :

	Degrés.
Essence française	39,0
— américaine	37,5
— russe	43.5

MÉTHODE DENSIMÉTRIQUE. — La méthode densimétrique de Wilson consiste à obtenir les densités en plongeant dans les liquides des sphères de verre creuses de densités connues. M. Marsy a appliqué cette méthode pour la détermination rapide de la pureté de l'essence (3). Avec un nombre suffisant de sphères, à masses spécifiques très rapprochées, on arrive aisément à déterminer la densité qui est celle de la sphère restant en suspension dans le liquide.

M. Marsy n'emploie pas de sphères : il fait usage d'un liquide non miscible de densité connue. Si le coefficient de dilatation de ce liquide est voisin de celui de l'essence, il n'y a pas lieu de faire des corrections de température. Le globule qui se tient en suspension et qui indique la densité doit être produit au sein du liquide ayant la plus faible tension superficielle.

En déterminant les densités de vingt-deux types d'essence pure des Landes, M. Marsy a trouvé comme maximum 0,8718 et, comme minimum, 0,8662 (à 15°).

En distillant 250 centimètres cubes d'essence, on recueille dans les 200 premiers centimètres cubes du pinène presque pur de densité 0,8652 à 0,8661. Les adultérants normaux ne changent pour

(1) Analyse de l'essence de térébenthine (*Bull. Soc. chim.*, II, 1908, p. 1665).
(2) Examen des essences de térébenthine (*Bull. Soc. chim.*, I, 1909, p. 105).
(3) Sur une nouvelle méthode densimétrique et son application à l'essence de térébenthine des Landes (*Faculté des sciences de Bordeaux*, nov. 1910).

ainsi dire pas la densité du distillat; la présence de pétrole abaisse toujours la densité.

Le liquide employé par M. Marsy est de l'alcool à 80°,7. On distille 25 centimètres cubes d'essence et on recueille les 20 premiers centimètres cubes.

Dans un tube à essai, muni d'un bouchon traversé par un tube effilé on verse 5 centimètres cubes d'alcool, puis, à l'aide du tube effilé, 0cc,5 d'essence distillée. Il ne faut pas agiter; toutes les gouttes forment un globule : s'il reste en surface, c'est que l'essence contient du pétrole : s'il gagne le fond, c'est qu'il n'y a pas de pétrole.

Une essence fraudée à 3 p. 100 de white-spirit donne un globule en suspension, se séparant en deux globules dont l'un se dirige vers la surface et l'autre vers le fond. Au-dessus de 3 p. 100, l'indication est très nette. La méthode n'est applicable qu'à l'essence française.

INDICE THERMIQUE. — Richardson et Boivin mesurent l'échauffement produit par addition d'une solution de brome (1). Ils prennent 2cc,5 d'essence et versent un même volume d'une solution de brome à 4 p. 100 dans le tétrachlorure de carbone.

P. 100 de pétrole.	Densité à 15°5.	Echauffement — Degrés.
0,0	0.8679	47.4
2,5	0.8679	46,0
5.0	0,866	44,4
10	0,862	42.1
20	0.8554	35.8
100	0,8010	0,0

Dans un mémoire couronné par la Société chimique de France (Prix du groupement des fabricants de vernis), M. Tortelli a décrit l'usage d'un appareil qu'il appelle *thermotérébenthomètre* (2), basé sur ce fait que l'acide sulfurique, à concentration déterminée, agit « d'une façon absolument identique sur les divers pinènes isomériques constituant les diverses essences de térébenthine ». On mesure la chaleur développée par la réaction.

L'appareil est constitué par un récipient à vide de Dewar de

(1) *Les Matières grasses*, février 1910.
(2) *Revue de Chimie industrielle*, août 1912, p. 203.

70 centimètres cubes et un thermomètre à l'aide duquel on agite. On mesure exactement 10 centimètres cubes d'essence qu'on coule dans le récipient ; on agite bien avec le thermomètre et on note la température deux ou trois minutes après : c'est la *température initiale.* On coule ensuite lentement, et en agitant sans arrêt avec le thermomètre, 10 centimètres cubes exactement mesurés d'acide sulfurique de $D_{15} = 1{,}722$. On note le degré maximum auquel le thermomètre s'élève : c'est la *température finale.* La différence entre les deux températures constitue l'*indice thermotérébenthique.*

M. Tortelli a donné toute une série de résultats obtenus avec des essences pures et des adultérants.

Avec des essences pures, l'indice varie entre 100° et 105° :

Esseuces.	T. initiale.	T. finale.	Indice thermo-terébenthique.
	Degrés.	Degrés.	Degrés.
Française n° 1	21,0	124,1	103,1
— n° 2	20,8	121,9	101,1
Espagnole	18,5	121,9	103,4
Portugaise	24.0	124,4	100,4
Grecque n° 1	22,0	122,8	100,8
— n° 2	20,8	121,2	100,4
— n° 3	16,8	118.1	101,3
Américaine n° 1	22,5	126.3	103,8
— n° 2	24,1	127,9	103,8
— n° 3	23,0	127,3	104,3

Les dérivés du goudron de houille, benzines, huiles légères de pétrole, naphte, etc., ont des indices variant entre 0°,6 et 1°,6.

Leur addition à l'essence de térébenthine fait baisser rapidement l'indice :

	Degrés.
Essence pure	103,4
— à 3 p. 100 de benzine	98,0
— à 5 —	95,1
— à 10 —	88,2
— à 20 —	76,2

Les essences de résine ont un indice variant entre 41° et 49° :

	Degrés.
Essence pure	103,1
— à 10 p. 100 d'essence de résine	97,8
— à 20 p. 100 — —	71,6

Les huiles de bois de pin ont des indices inférieurs à 70°.

En résumé, les principaux adultérants ajoutés à l'essence de térébenthine font baisser plus ou moins considérablement l'indice thermotérébenthique, dont la détermination constitue bien une méthode rapide permettant de reconnaître si une essence est commercialement pure ou non.

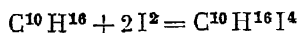
M. Marsy a proposé une modification à cette méthode, consistant à opérer sur les quatre premiers cinquièmes de la distillation. Il indique que la méthode Tortelli donne 96°,5 avec l'essence pure et 87°,2 avec une essence à 10 p. 100 de white-spirit (chiffres ne correspondant pas à ceux donnés plus haut), tandis que, en opérant d'après ses indications, on obtient 98°,8 et 88°,3. On constate donc toujours un abaissement alors qu'un simple vieillissement peut faire monter à 106 le degré de certaines essences (1).

INDICE D'IODE. — Détermination proposée par Sanglé-Ferrière et Cuniasse (2). La solution d'iode est ainsi composée :

Iode	25 grammes.
Bichlorure de mercure	30 —
Alcool à 80°	1 litre.

A une solution d'essence dans l'alcool à 80°, on ajoute de 15 à 25 parties de la solution d'iode et on laisse trois heures en contact. On titre ensuite avec la solution d'hyposulfite $N/_{10}$. Un gramme d'essence récente absorbe 3gr,1191 d'iode et un gramme d'essence ancienne 3gr,2105.

Au lieu de 312 à 321 p. 100, Mac Gill a donné le chiffre beaucoup plus élevé de 384 p. 100 (3). Or, d'après l'équation :

$$C^{10}H^{16} + 2I^2 = C^{10}H^{16}I^4$$

le nombre maximum que l'on doit trouver est de 373 p. 100. On peut donc trouver pratiquement un nombre supérieur.

M. Marcille, titrant à l'hyposulfite $N/_5$, a montré quelle était l'influence de la lumière. Le nombre de centimètres cubes néces-

(1) *Journ. de pharm. et de chim.*, II, 1912, p. 484.
(2) *Journ. de pharm. et de chim.*, I, 1903, p. 171.
(3) Examen de l'essence de térébenthine (*Bull. Soc. chim.*, II, 1908, p. 36).

saires pour fixer l'iode resté libre a varié de la façon suivante (1) :

	Chambre noire.	Lumière atténuée.	Lumière vive.
80 milligr. d'essence en solution dans l'alcool à 95°..........	29,9		29.6
80 milligr. d'essence en solution dans l'alcool à 50°..........	27,8	27.6	27.3

donnant comme indices d'iode :

	3,19		2,67
	3.36	3.18	1,78

En prenant 80 milligrammes, 60 milligrammes, 40 milligrammes ou 20 milligrammes, on trouve pour l'indice d'iode, les chiffres suivants : 3,36 ; 3,25 ; 3,10 ; 2,70.

Il est donc nécessaire d'employer un volume uniforme de solvant (alcool à 50°) et d'opérer dans l'obscurité, avec les mêmes prises d'essais.

Indice de brome. — Une solution d'essence dans le chloroforme est mise en contact, pendant un quart d'heure, avec une solution de brome préparée comme suit :

Bromure de potassium....................	24 grammes.
Bromate de —	1gr,670
Eau sulfurique..........................	2 litres.

Voici les indices de brome des trois principales essences :

Essence russe....................	113,2 — 141 — 187 — 193
— américaine.............	201,5
— française...............	244,1 — 244,9

Comme l'indice des huiles minérales est 3,3 à 3,4, on comprend que leur adjonction à l'essence fasse baisser très rapidement l'indice de brome (2).

Indice de phénol. — Le principe de cette méthode, que M. Clément a bien voulu nous communiquer, repose sur l'insolubilité par-

(1) Détermination de l'indice d'iode par la méthode de Hübl dans les liqueurs alcooliques (*Ann. chim. analyt.*, 1915, p. 52).

(2) Klimont, Neumann et Schwenk, Recherches quantitatives sur l'addition de brome aux composés organiques (*Bull. Soc. chim.*, II, 1913, p. 335).

tielle du phénol dans l'essence de térébenthine, insolubilité modifiée par la présence d'adultérants étrangers. Le mode opératoire est le suivant :

A 1 centimètre cube d'essence on ajoute 20 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable, puis, avec une burette graduée, on laisse tomber une solution aqueuse de phénol à 10 grammes par litre, en agitant bien. On arrête à la production de trouble dans la solution (ce trouble doit persister au moins trente secondes). On recommence la même opération avec une essence reconnue bonne. Les deux nombres doivent concorder.

Résultats :

	Cent. cubes.
Essence française type	2,6 à 15°
— fraudée à 2 p. 100 de pétrole	2,3 —
— — à 3 — —	2,2 —
— — à 5 — —	1,8 —
— — à 10 — —	1,1 —
— — à 5 — d'huile de résine	2.2 —
— — à 10 — —	1,9 —

Les essences vieillies ont un indice de phénol beaucoup plus fort : 3 à 3,5.

Coefficient de sulfate de baryte. — On opère dans un ballon de 250 centimètres cubes, contenant 8 centimètres cubes d'un mélange à parties égales d'acide sulfurique fumant et d'acide sulfurique ordinaire et 5 centimètres cubes d'essence. Le mélange doit se faire lentement et en refroidissant. Après avoir chauffé une heure à l'ébullition, au réfrigérant à reflux, on ajoute de l'eau, laisse refroidir et verse dans une capsule en porcelaine dans laquelle on a pesé 30 grammes de carbonate de baryum en poudre. On fait passer dans une fiole graduée, pour amener à 500 centimètres cubes, dont on prend 100 centimètres cubes que l'on fait bouillir pour décomposer le bicarbonate de baryum. Après filtration et lavage, on précipite du sulfate de baryte par addition d'acide sulfurique étendu. Le poids de sulfate de baryte obtenu, exprimé en milligrammes, moins 5 milligrammes, donne le coefficient de sulfate de baryte (1).

(1) Richardson et Bowen, Analyse de l'essence de térébenthine (*Les Matières grasses*, 1910).

Les coefficients ci-dessous montrent que la méthode paraît s'appliquer à la recherche de benzène :

Essence américaine	98
Pétrole américain	99
— de Bornéo	533
Benzène	1083

Méthodes aux acides. — Mac Candless emploie l'acide sulfurique concentré, en opérant dans une fiole de 600 centimètres cubes contenant 100 centimètres cubes d'essence (1). On ajoute, peu à peu, en agitant et en refroidissant, 50 centimètres cubes d'acide. Après avoir additionné de 25 centimètres cubes d'eau, on distille dans un courant de vapeur d'eau et on recueille 100 centimètres cubes. On prend quelques gouttes de l'essence qui surnage et on mesure l'indice de réfraction. Ce qui reste d'essence est traité par un volume égal d'acide sulfurique fumant ; on ajoute de l'eau distillée dans un courant de vapeur d'eau et recueille à nouveau l'essence qui surnage. Sur cette essence, on répète la même opération en employant deux volumes d'acide.

L'indice, exprimé selon l'échelle de l'appareil de Zeiss, à la lumière du sodium, n'est jamais inférieur à 30 avec l'essence pure, pour une essence traité trois fois à l'acide. 1 p. 100 d'essence minérale fait tomber l'indice au-dessous de 25. En augmentant le nombre des traitements à l'acide, il tombe même à 22.

L'acide permet de séparer les hydrocarbures ajoutés à l'essence (2). Dans un vase de 750 centimètres cubes, fermé par un bouchon à deux trous avec entonnoir à robinet et tube de dégagement, on verse 100 centimètres cubes d'essence. Par l'entonnoir à robinet, on fait couler goutte à goutte 300 centimètres cubes d'acide nitrique fumant. Il faut verser lentement, car la réaction est très vive. La réaction terminée, on verse le mélange froid dans un entonnoir à décantation, on lave à l'eau chaude et on mesure le résidu insoluble constitué par les hydrocarbures. Si l'essence contient de l'huile de résine, l'opération devient très difficile.

(1) Analyse de l'essence de térébenthine (*Ann. de Chim. analyt.*, 1905, p. 81).
(2) Cruikhank Smith, Examen de l'essence de térébenthine (*Ann. de Chim. analyt.*, 1906, p. 433).

Böhme remplace l'acide nitrique par le mélange ci-dessous (1) :

	Parties.
Acide sulfurique fumant	1
— D = 1,840	3

Dans un ballon de 40 centimètres cubes, avec col de 10 centimètres cubes gradué en cinquièmes de centimètre cube, on verse 20 centimètres cubes du mélange acide dans lequel on laisse tomber lentement, en refroidissant et en agitant, 10 centimètres cubes d'essence. On laisse en contact de trois à six heures, puis on amène le liquide dans le col du ballon et on lit le volume de liquide non dissous.

	Volume Cent. cubes.
Essence à 5 p. 100 de pétrole	1,25
— 15 — —	2,00
— 20 — —	2,50
— 25 — —	2,80
— 30 — —	3,35
— 35 — —	3,75
— 40 — —	4,15
— 45 — —	4,50

M. M. Nicolardot et Clément ont employé l'acide chromique (2).

Une solution aqueuse saturée d'acide chromique, contenant 50 centimètres cubes d'acide acétique pour 100 grammes d'acide chromique, est ajoutée à une solution de 50 grammes d'essence dans 100 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable. Comme toujours, il faut faire cette adjonction lentement, en agitant bien et en refroidissant. Au bout d'une demi-heure de contact, on chauffe au bain-marie, le récipient étant muni d'un réfrigérant à reflux. Par entraînement à la vapeur d'eau, on obtient un liquide dont on sépare la partie insoluble par décantation. Séchée sur du carbonate de potassium sec, cette partie correspond au volume constant de 2 centimètres cubes pour les essences pures. Tout ce qui est supérieur à ce chiffre correspond à l'addition d'essence de pétrole. C'est ainsi qu'ayant fait un mélange de 47 centimètres cubes d'essence pure et 3 centimètres cubes d'es-

(1) *Moniteur scientifique*, 1908, p. 129.

(2) Dosage des dérivés du pétrole et des produits résineux dans les essences de térébenthine (*Bull. Soc. chim.*, I, 1910, p. 173).

sence de pétrole, les auteurs ont trouvé un résidu de $5^{cc},1$.

Pour la recherche des produits résineux, Nicolardot et Clément font une oxydation nitrique, avec un acide de densité 1,200. Une dissolution de 50 centimètres cubes d'essence dans 50 centimètres cubes d'acide acétique est placée dans un ballon avec réfrigérant à reflux. On chauffe au bain-marie et on laisse tomber l'acide goutte à goutte, par le refrigérant. On arrête l'addition d'acide quand il apparaît des vapeurs nitreuses. Par entraînement à la vapeur d'eau, il reste dans le ballon un résidu que l'on dissout dans le chloroforme.

Cette solution est filtrée et évaporée dans une capsule tarée. Avec une essence pure et récente ce résidu est d'environ 10 grammes. Ce qui dépasse ce chiffre correspond aux produits résineux ajoutés.

Une méthode rapide a été indiquée par Kniger (1), qui emploie l'acide sulfurique D = 1,760.

Dans un ballon de 500 centimètres cubes bien sec, on agite, pendant un quart d'heure, 20 centimètres cubes d'essence et 100 centimètres cubes d'acide.

On ajoute ensuite 200 centimètres cubes d'eau, on distille à la vapeur et recueille 100 centimètres cubes.

S'il surnage une partie huileuse dans le distillat, on en prend le volume et on traite par 15 centimètres cubes d'oléum à 8 p. 100 de SO^3 ; on ajoute de l'eau et fait un nouvel entraînement par la vapeur, si on constate une séparation d'huile. Le volume d'huile entraîné est mesuré. Il indique le volume d'essence de pétrole renfermé dans 20 centimètres cubes de l'essence examinée.

La différence entre le premier et le second volume indique la teneur en hydrocarbures aromatiques.

C. Frey opère plus rapidement encore en substituant l'aniline aux acides. Dans un tube de 50 centimètres cubes, divisé en dixièmes de centimètre cube, il verse 10 centimètres cubes d'essence et fait couler ensuite, lentement, 30 centimètres cubes d'aniline. Après une agitation de cinq minutes, le tube est abandonné au repos. Quand la couche inférieure est devenue claire, on lit le volume de pétrole qui surnage (2).

(1) *Les Matières grasses*, avril 1917.

(2) Recherche rapide du pétrole dans l'essence de térébenthine (*Journ. de pharm. et de chim.*, I, 1908, p. 394).

INDICE DE TROUBLE ANILIQUE. — M. Blarez a défini ainsi cet indice « température exprimée en dixièmes de degré, à laquelle se trouble un mélange à parties égales d'essence et d'aniline, préalablement chauffé jusqu'à limpidité absolue » (1).

On opère dans un tube à essai de 100 millimètres de longueur et de 9 millimètres de diamètre, sur 1 centimètre cube d'essence et 1 centimètre cube d'aniline. Un thermomètre dont la boule est recouverte par le mélange est utilisé comme agitateur. En chauffant et en agitant, le mélange finit par devenir limpide. On cesse alors de chauffer et on laisse revenir à la température ordinaire. Peu à peu, on remarque un trouble au fond du tube, trouble qui gagne ensuite la partie supérieure. Quand, en agitant, le trouble ne disparaît plus, on lit la température. Elle est comprise, pour l'essence pure, entre 17°,1 et 17°,3 et le trouble anilique est exprimé par les chiffres 171 ou 173. Par rectifications successives de l'essence pure commerciale, on peut arriver à une essence donnant 195 à 200.

Le fractionnement pratiqué comme l'a indiqué M. Vèzes donne des portions ayant les indices ci-dessous, avec une essence pure :

Telle que	173
1re fraction	210
2e —	205
3e —	195
4e —	180
5e —	73

Les principaux adultérants ont donné :

	Colophane.	Huile de résine.	Benzol.	White-spirit
	—	—	—	—
Produit nature.	116	171	125	189
1re fraction....	205	206	au-dessous de 0	237
2e —	200	200	180	218
3e —	192	190	195	202
4e —	175	176	182	184
5e —	au-dessous de —5	87	85	106

Comme 1 p. 100 de white, spirit relève le trouble anilinique de

(1) De l'expertise de l'essence de térébenthine française ou des Landes (*Bull. de la société de pharmacie de Bordeaux*, mai-juin 1910).

3,4, M. Blarez détermine le pourcentage de white-spirit que contient une essence en employant la formule :

$$P.\ 100 = \frac{\text{Indice trouvé} - 173}{3,4}$$

MISCIBILITÉ. — C'est une méthode analogue à la précédente, proposée par M. Louise qui trace des courbes de miscibilité de mélanges d'aniline pure avec des proportions variables d'essence pure. Alors que ces courbes sont parallèles et très rapprochées les unes des autres, il suffit de 5 p. 100 de white-spirit pour que les courbes prennent une autre allure (1).

La méthode peut être appliquée également à la recherche des huiles de résine. Les courbes d'essences fraudées au white-spirit sont très au-dessus des courbes des essences pures ; celles des essences fraudées à l'huile de résine sont très au-dessous et ont une allure toute particulière (2).

M. Vèzes a critiqué cette méthode et a indiqué les causes d'erreur que comporte l'emploi de l'aniline (3).

MÉTHODE DU VIEILLISSEMENT. — M. Clément emploie cette méthode, basée sur l'oxydation de l'essence à l'air, pour la recherche des adultérants volatils (4).

On opère dans quatre capsules de même diamètre ; dans les capsules 1 et 3, on verse 50 centimètres cubes d'essence pure et dans les capsules 2 et 4, 50 centimètres cubes d'essence à examiner.

Le pouvoir rotatoire étant préalablement mesuré, on abandonne les capsules 1 et 2 pendant six heures à la lumière et les capsules 3 et 4 dans l'obscurité.

On mesure ensuite à nouveau les pouvoirs rotatoires : celui de la capsule 1 a diminué de 3°. Si celui de la capsule 2 a diminué plus, c'est que l'essence examinée contient de l'huile de résine ou de la colophane. Si la diminution est au-dessous de 3°, ou si le pouvoir rotatoire a augmenté, c'est que l'essence contient du white-spirit.

(1) Sur une nouvelle méthode d'analyse par les courbes de miscibilité (*C. R.*, II, 1910, p. 526).
(2) *Annales de Chimie analytique*, 1910, p. 170.
(3) *C. R.*, 14 mars 1910.
(4) L'analyse de l'essence de térébenthine (*Les Matières grasses*, octobre 1909).

La capsule 3 donne le même pouvoir rotatoire ; si on constate une augmentation du pouvoir rotatoire avec la capsule 4, c'est que l'essence examinée contient un adultérant léger.

Hydrogénation. — M. Vavon a pratiqué l'hydrogénation de l'essence dans les conditions suivantes : 500 grammes d'essence et 15 grammes de noir de platine sont placés dans un flacon rempli d'hydrogène et relié à un réservoir d'hydrogène ; on secoue et on lit le volume d'hydrogène absorbé. En opérant ainsi, l'auteur a pu fixer jusqu'à 60 litres d'hydrogène par heure (1).

Avec du pinène pur (70 grammes et 6 grammes de noir de platine), la marche de l'opération est la suivante :

	Cent. cubes.
10 minutes	2,05
20 —	4,20
30 —	6,10
40 —	7,00
50 —	8,70
60 —	10,25
120 —	13,00
150 —	13,00

Le white-spirit ne s'hydrogénant pas, une essence fraudée avec du white-spirit doit donner des nombres plus faibles. M. Vavon avait annoncé qu'il se réservait de mettre cette méthode au point. Les deux pinènes α et β donnent le même hydrure ; les essences droites ou gauches hydrogénées montrent que c'est le β pinène gauche qui domine (2).

Oxydation mercurique. — L'acétate mercurique oxyde les terpènes et chaque molécule de terpène donne une molécule d'acide acétique (3). Comme les hydrocarbures du pétrole ne sont pas oxydés dans les mêmes conditions, on peut utiliser la réaction pour la recherche du white-spirit.

En chauffant au réfrigérant à reflux pendant trois heures l'essence et une solution d'acétate mercurique dans l'alcool méthy-

(1) Sur l'hydrogénation de l'essence de térébenthine (*Bull. Soc. chim.*, I, 1911, p. 256).

(2) Vavon, Hydrogénation de l'essence de térébenthine (*Bull. Soc. chim.*, I, 1911, p. 167).

(3) Tauss, Dosage de la térébenthine (*Les Matières grasses*, juin 1919).

lique, puis en distillant à la vapeur. le distillat ne contient que les hydrocarbures du pétrole.

On peut faire un titrage volumétrique en opérant en même temps sur 10 centimètres cubes d'essence pure et 10 centimètres cubes d'essence à examiner. On ajoute 100 centimètres cubes d'alcool méthylique, 50 centimètres cubes de la solution saturée d'acétate mercurique dans l'alcool méthylique, 50 centimètres cubes de solution de soude caustique $N/_{10}$ dans l'alcool méthylique et 100 centimètres cubes d'eau. On agite de temps à autre, pendant une heure, dans l'obscurité, puis on titre à l'acide sulfurique $N/_{10}$. On fait également un titrage à blanc, sans essence.

Pour un dosage par pesée. on opère sur 5 centimètres cubes d'essence dans 100 centimètres cubes d'alcool méthylique. A 5 centimètres cubes de ce mélange, on ajoute 50 centimètres cubes de solution saturée d'acétate mercurique. On chauffe en vase clos, au bain-marie, pendant quatre heures. On laisse refroidir, filtre l'acétate mercureux, lave à l'alcool et à l'éther et sèche. Le précipité séché est repris par l'acide nitrique à 50 p. 100 et la solution est précipitée par le chlorure de sodium. Le chlorure mercureux est pesé.

La même opération est faite avec de l'essence pure ; la pureté de l'essence examinée est déterminée d'après les poids trouvés de chlorure mercureux.

MÉTHODE CHERCHEFFSKY. — Sur les cinq portions de la distillation, Chercheffsky fait les déterminations suivantes (1) :

Température critique de dissolution. — Chauffer au bain-marie, dans un tube scellé, 30 gouttes d'essence et 30 gouttes d'alcool éthylique à 90°. Agiter de temps à autre jusqu'à limpidité. Laisser le mélange se troubler par refroidissement et noter la température à laquelle le trouble se produit.

	Essence française. — Degrés.	Essence américaine. — Degrés.	Essence russe. — Degrés.	Essence de résine. — Degrés.
Telle que.......	72,0	63,0	57,5	45,0
1..............	75,5	75,5	69,5	29,0
2..............	75,5	75,5	69,0	40,0
3..............	76,0	74,5	67,5	46,0
4..............	72,0	73,0	61,0	51,5
5..............	65,0	32,5	22,0	53,5

(1) Méthodes d'essai des essences de térébenthine (*Les Matières grasses*, septembre 1910).

Indice Riche-Halphen. — Nombre de centimètres cubes nécessaires, d'une solution à volumes égaux d'alcool à 93° et de chloroforme pour dissoudre 100 centimètres cubes d'essence.

	Essence française.	Essence américaine.	Essence russe.	Essence de resine.
	Cent. cubes.	Cent cubes.	Cent. cubes.	Cent. cubes.
Telle que.	71,0	58,0	61,0	70,0
1.........	75,0	68,5	68,0	67,5
2.........	75,0	68,5	75,5	72,0
3.........	76,0	68,5	74,0	72,5
4.........	74,0	66,0	72,0	71,0
	60,0	Soluble en toute proportion.	Soluble en toute proportion.	69,0

Acidité. — Nombre de centimètres cubes de solution alcaline décinormale nécessaires pour neutraliser 100 centimètres cubes d'essence:

	Essence française.	Essence américaine.	Essence russe.	Essence de résine.
	Cent. cubes.	Cent. cubes.	Cent. cubes.	Cent. cubes.
Telle que.	5,8	13,5	44,0	5,8
1........	2,5	12,0	85,0	6,0
2........	1,0	5,0	15,0	2,5
3........	0.5	5,0	12,0	2,5
4........	1,5	4,0	17,0	2,5
5........	24,0	38,0	91,0	15,0

Le chiffre de l'acidité de l'essence française est supérieur à celui donné par M. Vèzes qui assigne 5 p. 100 comme *maximum* à une essence pure (1 p. 100 à l'essence normale, 3 p. 100 à l'essence de deuxième qualité) (1).

Température de trouble (2). — Déterminée en employant comme dissolvant l'anhydride acétique et en opérant dans un tube ouvert (3 centimètres cubes d'anhydride et 3 centimètres cubes d'essence):

	Degrés.
Essence française	46,0
— américaine	42,0
— russe	36,0
White-spirit galicien	65,0
— néerlandais	79,0
— russe	85.5
Benzène —	69,0
Sulfure de carbone	30,0

(1) Sur les falsifications de l'essence de térébenthine (*Soc. sciences phys. et nat. de Bordeaux*, mars 1908).
(2) Détermination de la provenance d'un naphte, p. 122 et suivantes.

Avec 2 p. 100 de white-spirit russe, la température de trouble augmente de 0°,4 ; avec 10 p. 100, elle augmente de 4°.

MÉTHODE MARCILLE. — Le mémoire de M. Marcille a été couronné par la Société chimique de France (1).

Solubilité acétique. — On emploie de l'acide acétique à 98 p. 100, obtenu en ajoutant 2 p. 100 d'eau à l'acide acétique cristallisable, dont on vérifie le titre, en ajoutant 5 centimètres cubes de sulfure de carbone à 5 centimètres cubes d'acide et en agitant avec un thermomètre à petit réservoir. On chauffe lentement, au bain-marie, à 60°, en continuant l'agitation. Quand la dissolution est parfaite, on retire du bain-marie et on note la température à laquelle un trouble apparaît. Avec un acide à 98 p. 100, on doit lire 39-40°. Si la température est supérieure ou inférieure, on ajoute de l'acide ou de l'eau pour arriver à cette température 39-40°.

L'essai sur l'essence se pratique dans une éprouvette de 25 centimètres, graduée en dixièmes de centimètre cube. On verse l'acide sur 5 centimètres cubes d'essence, bouche et agite ; on continue les additions d'acide jusqu'à obtenir un liquide clair. L'éprouvette est alors placée dans un bain d'eau courante : il se produit un trouble que l'on fait disparaître par une nouvelle addition d'acide. Quand le liquide reste clair pendant cinq minutes, on lit le volume total du liquide et la température du bain d'eau.

On calcule ensuite la quantité d'acide nécessaire pour dissoudre 1 volume d'essence à 15°.

Volume lu..........................	23 cc. 4 à 17°,5
— d'acide ajouté...............	23.4 — 5 = 18,4
Soit pour 1 cc......................	$\frac{18.4}{5} = 3,68$

La correction pour la température est de 0,08 par degré. On aura donc à ajouter : $0,08 \times 2,5 = 0,20$.

Solubilité acétique = 3.68 + 0.20 = 3,88.

On peut déterminer cette solubilité sur les fractionnements obtenus par distillation.

(1) *Revue de Chimie ind.*, septembre 1912.

Lés divers adultérants ont les solubilités suivantes :

Éther de pétrole	2.5
Essence de pétrole	3.7
White-spirit	6.75
Pétrole lampant	22,0
Benzine cristallisable	Soluble.
Benzine 100-120°	0.25
— 150-160°	0.5
Tétrachlorure de carbone	0.4
Huile de résine	25,0

Cette détermination est très analogue à celle proposée par M. Blarez en utilisant l'aniline. M. Marcille le reconnaît d'ailleurs, mais attribue à sa méthode l'avantage de la facilité d'exécution.

M. Marcille a réuni dans un tableau les indices aniliques et les solubilités acétiques pour essences pures et fraudées :

	Indice anilique.	Solubilité acétique.
Essence de pin d'Alep :		
Essence totale	240	4,4
1re fraction	270	4,3
2e, 3e et 4e fractions mélangées	265	4,3
5e fraction	150	5,0
Essence landaise normale :		
Essence totale	170	3.7
1re fraction	210	3,85
2e, 3e et 4e fractions mélangées	190	3,8
5e fraction	65	3.55
Essence landaise à 5 p. 100 de pétrole :		
Essence totale	200	4,2
1re fraction	225	3,95
2e, 3e et 4e fractions mélangées	210	3,9
5e fraction	150	6,8
Essence landaise à 5 p. 100 d'huile de résine :		
Essence totale	170	4,3
1re fraction	210	3,85
5e fraction	80	8,5

M. Marcille résume ainsi la marche des opérations qu'il propose d'effectuer pour l'examen de l'essence de térébenthine :

Densité. — Densité supérieure à 0,865 ou 869 à 25° ; essence fraudée par définition : *essence vieille.*

Acidité. — Acidité supérieure à 1,5 ou à 5 grammes par kilogramme ; essence non marchande ou fraudée par définition : *essence vieille* ou essence additionnée de *gemme* ou *colophane.*

Distillation. — Densité à 25° de la première fraction < 0,854 : *essence minérale* ou *white-spirit.* Densité à 25° de la cinquième fraction nettement > 0,878 : *essence vieille*, ou *gemme* ou *colophane.*

Solubilités acétiques. — 1° De l'essence totale : inférieure à 3,5 : *essence vieille* ou *benzine* ; supérieure à 4 : *essence de pin d'Alep* ou *pétrole* ou *huile de résine*,

2° De la première fraction : inférieure à 3,5 : *benzine* ou *essence de bois de pin* ; comprise entre 3,5 et 4 : *essence normale* ; supérieure à 4 : *pin d'Alep, pétrole.*

3° De la fraction moyenne : supérieure à la solubilité de la première fraction : *essence minérale* ou *white-spirit* + *tétrachlorure* ou *benzine* ; inférieure à 3,5 et à la première fraction : *essence de bois de pin.*

4° De la cinquième fraction : soluble en toutes proportions : *essence vieille*, ou *gemme* ou *colophane.* Si la solubilité de la fraction moyenne était nettement inférieure à celle de la première fraction : *essence vieille.*

5° Solubilité comprise entre 1 et 4 : *essence normale.*

6° Solubilité supérieure à 4 : *essence de pin d'Alep* ou *pétrole*, ou *huile de résine.* L'essence de pin d'Alep se reconnaît à son odeur ; sa solubilité dépasse rarement 5 ; si la densité de la cinquième fraction est supérieure à la normale, on peut conclure à *huile de résine* et à *pétrole* si elle est normale.

MÉTHODE DELFOUR. — L'auteur fait usage d'un appareil auquel il a donné le nom de *térémètre.* Il détermine avec cet appareil les indices suivants (1) :

(1) Essai simple et rapide de l'essence de térébenthine (*Ann. de Chim. analyt.*, 1912, p. 423).

Indice d'acidité (I. A.). — On verse 10 centimètres cubes du réactif ci-dessous dans un tube gradué :

Potasse causique N/10	117 cc, 5
Eau distillée	500 cc.
Solution alcoolique de phénolphtaléine à 1 p. 100	50 cc.
Alcool à 95°	Q. S. pour faire 1 litre.

puis 5 centimètres cubes d'essence. Une essence marchande ne doit pas décolorer le réactif.

Indice de solubilité avant rectification (I. S. 1). — Verser 1 centimètre cube d'essence dans un matras de 30 centimètres cubes et ajouter de l'alcool à 77° jusqu'au trait. Boucher et agiter. Il se produit un trouble. Le matras porte un thermomètre sensible. On chauffe jusqu'à disparition du trouble, on laisse refroidir et note la température à laquelle un trouble uniforme se produit à nouveau. L'expérience est répétée plusieurs fois et la moyenne des températures lues donne I. S. 1.

Indice d'ébullition (I. E.). — Un mélange de 10 centimètres cubes d'essence, 50 centimètres cubes d'eau et quelques morceaux de ponce est distillé à l'alambic, avec réfrigérant pour condenser les produits distillés. I. E. est la température de début de la distillation.

Indice de solubilité après rectification (I. S. 2). — Il se détermine sur le produit de la distillation précédente, de la même manière que I. S. 1.

	I. A.	I. S. 1	I. S. 2	I. E.
Essence pure rectifiée	0.00	185	185	95
— marchande (limite).	1,50	230	185	95
Essence additionnée de :				
5 p. 100 colophane	8,60	155	185	95
— huile de résine brute.	2.15	300	185	95
— — blanche.	0,10	340	185	95
— white-spirit	0,00	230	230	95
— tétrachlorure de carbone	0,00	au-dessous 0	au-dessous 0	75
5 p. 100 benzol	0.00	140	140	80

Réactions colorées. — La réaction colorée qui permet de reconnaître la présence de l'essence de térébenthine est celle que

donne le trichlorure d'antimoine qui prend une coloration rouge-sang sous l'influence des vapeurs d'essence.

C'est une réaction très sensible et une perle de trichlorure d'antimoine prend cette coloration dans une atmosphère ne contenant que 1/500 d'essence.

D'autres réactions colorées permettent de rechercher les adultérants. Grimaldi en a indiqué deux pour déceler la présence d'essence de résine (1).

1° Dans un ballon à distiller ayant 8 centimètres de diamètre et terminé par un col de 10 centimètres de longueur, on distille 100 grammes d'essence, en opérant lentement et en recueillant successivement cinq fractions de 3 centimètres cubes, puis en faisant ensuite un fractionnement de cinq en cinq degrés, jusqu'à 170°. On ajoute à chaque fraction un même volume d'acide chlorhydrique concentré et un fragment d'étain. On chauffe au bain-marie en agitant de temps à autre. Avec une essence pure, il se produit une coloration vert-émeraude, dont l'intensité augmente à froid.

La présence d'essence de résine diminue l'intensité de la nuance et, à partir d'une certaine dose, la coloration n'apparaît qu'à froid : on peut caractériser ainsi la présence d'huile de résine à partir de 5 p. 100.

2° La réaction d'Halphen permet de retrouver 1 p. 100 d'huile de résine, même en présence d'alcool et d'eau, et se pratique sur les mêmes fractions de la distillation ajoutées à un mélange de 4 volumes de tétrachlorure de carbone et 1 volume de phénol. On y insuffle les vapeurs d'une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone. Si l'essence est pure, il ne se produit aucune coloration. Quand il y a de l'essence de résine, la coloration obtenue varie du jaune citron au vert malachite.

L'eau bromée à 3 p. 100, récemment préparée, a été recommandée par Mansier (2). Dans un flacon bouché à l'émeri et contenant 1 centimètre cube d'essence et 5 centimètres cubes de chloro-

(1) Réactions colorées de l'essence de térébenthine (*Journ. de pharm. et de chim*, I, 1908, p. 394).
(2) Essai de l'essence de térébenthine par le brome (*Ann. de Chim. analyt.*, 1908, p. 408).

forme, on verse d'un seul coup 50 centimètres cubes d'eau bromée et on agite jusqu'à décoloration. Les additions se font ensuite goutte à goutte et on arrête quand la teinte jaune obtenue persiste pendant une minute.

Il faut :

60 cc. d'eau bromée avec l'essence pure.					
56 cc.	—	— une essence à	10	p. 100	de pétrole.
49 cc.	—	— —	20	—	—
32 cc.	—	— —	30	—	—

Mennechet a obtenu les colorations suivantes avec la fuchsine ammoniacale :

Rouge vif................	Essence pure.	
Brun.....................	—	à 5 p. 100 de white-spirit.
Brun noir ou décoloration.	—	à plus de 5 p. 100 de white-spirit.

Mais M. Delfour prétend que la coloration est rose avec l'essence pure et de même couleur, un peu moins intense, avec une essence contenant 10 p. 100 de white-spirit. Cette coloration serait produite par la colophane dont l'acidité n'est saturée qu'en partie par l'ammoniaque. On peut donc utiliser cette réaction pour la recherche de la colophane. On verse 2 gouttes de solution de fuchsine à 1 p. 100 dans 10 centimètres cubes d'eau et on ajoute 1 centimètre cube d'essence. Après agitation, on laisse tomber 2 gouttes d'ammoniaque : s'il y a de la colophane en excès, on obtient un précipité rouge. En employant 25 gouttes d'ammoniaque, la couche supérieure est incolore dans le cas d'une essence normale ; elle est rouge si l'essence renferme un excès de colophane (1).

Essence grasse de térébenthine. — Quand on laisse l'essence de térébenthine dans un vase ouvert, elle absorbe l'oxygène de l'air et devient de plus en plus épaisse, en perdant une notable partie de son poids ; cette perte atteint facilement 70 p. 100 ; certains auteurs ont même signalé une perte plus importante encore de 88 p. 100 (2).

Le produit ainsi obtenu a reçu le nom *d'essence grasse* et est uti-

(1) *Annales de Chimie analytique*, 1912, p. 136.
(2) Gouillon, Traité de la fabrication des vernis, p. 108.

lisé dans la peinture sur porcelaine, en même temps que l'essence grasse de lavande.

Les propriétés dissolvantes de l'essence grasse de térébenthine sont beaucoup plus marquées que celles de l'essence naturelle. C'est ainsi que M. Livache a signalé qu'un copal dur n'ayant perdu que 10 p. 100 de son poids par pyrogénation, encore peu soluble dans l'essence naturelle, se dissolvait dans l'essence grasse.

En faisant barbotter de l'air dans l'essence de térébenthine, dans des conditions déterminées de température et de pression, on active sa transformation en essence grasse, mais il faut toujours terminer à l'air libre.

L'essence grasse peut dissoudre la nitrocellulose à 70-80°, dissolution favorisée par addition d'alcool.

D'après R. Robine, certains copals d'Afrique et le copal de Calcutta se dissoudraient dans l'essence grasse après n'avoir perdu que 8 p. 100 par pyrogénation. La dissolution s'obtient facilement à 100° et elle peut être étendue d'essence de térébenthine (1).

Essences de pins. — Par distillation sèche des pins, on obtient des essences qui contiennent des aldéhydes. L'essence de térébenthine finlandaise paraît être obtenue par ce procédé, car elle contient des composés aldéhydiques, éthérés, non saturés et quinoniques. On peut arriver à les éliminer à l'aide d'un courant d'acide sulfureux ou par traitement au bisulfite de soude, mais il faut opérer en solutions étendues pour ne pas attaquer les terpènes.

En traitant des essences de pins par le bisulfite de soude, Sundwik en a retiré, pour 10 litres d'essences, 30 centimètres cubes de phénols contenant surtout du gaïacol et 3 centimètres cubes de furfurol. Ces essences sont jaunes et leur odeur est forte. Elles distillent entre 160° et 170° ; la moyenne de dix-sept analyses a donné $\alpha_{17}^{D} = 9°,70$.

L'acide sulfurique étendu les colore en jaune verdâtre ou en bleu vert, réaction colorée qui ne se produit pas avec l'essence de térébenthine (2).

La distillation des pins gemmés à mort, pratiquée pour la pre-

(1) *Revue de Chimie industrielle*, juin 1898.
(2) Sur l'essence de térébenthine obtenue par distillation sèche (*Journ. de pharm. et de chim.*, II, 1906, p. 553).

mière fois en 1841, se fait maintenant à la vapeur, qui entraîne l'essence. Le rendement est de 12 à 15 gallons d'essence par corde de bois. Il y aurait aux États-Unis 80 usines travaillant par cette méthode (1).

Pourtant, on a recommandé comme préférable l'ancienne méthode, consistant à chauffer le bois dans des cornues à double paroi contenant un bain d'huile (huile de résidus de pétrole). L'huile est chauffée à 230° et, pendant la distillation, on envoie un courant de vapeur dans les cornues.

En opérant ainsi sur une corde de bois, M. Priterard en a retiré (2) :

150 litres essence de térébenthine incolore.
4 — — — 2e qualité.
39 — huile légère.
330 — — lourde.
152 — — extra-lourde.
431 kilos charbon de bois.
62 — résidus.

Pour différencier les essences de pins de l'essence de térébenthine, on emploie les réactions colorées ci-dessous (3) :

	Essence de térébenthine.	Essences de pins.	Essences de bois.
Phloroglucine en solution dans l'alcool dilué, glycérine et acide chlorhydrique	Coloration jaune clair.	Coloration rose ou rouge rubis.	Rien.
Orthonitrobenzaldéhyde en solution à 2 p. 100 dans lessive de soude (eau et alcool)....	Coloration jaune clair.	Coloration noire.	Rien.

Huiles de pins. — Les huiles de pins proviennent de la distillation des cônes et des aiguilles de diverses variétés de pins. Le commerce offre des huiles de pins provenant de Russie, de l'Oural, du Tyrol autrichien et de la Hongrie.

Leur caractères, assez différents de ceux de l'essence de térében-

(1) Teeple, Extraction de l'essence de térébenthine des résidus de bois (*Bull. Soc. chim.*, II, 1908, p. 63).
(2) Sur la préparation de l'esence de térébenthine du bois (*Journ. de pharm. et de chim.*, I, 1913, p. 461, d'après *Journ. of. the Soc. chem. ind.*, 1912).
(3) *Les Matières grasses*, 1913, p. 3177.

thine, sont résumés dans le tableau suivant, en comparaison avec les caractères des principales essences de térébenthine (1).

	Densités.	Pouvoir rotatoire.	Indice de réfraction.	Distillation de 155° à 165°
	—	—	—	—
		Degrés.		P. 100.
Essence américaine..	0,865 à 0,868	+ 1 à + 6	1,4765	80 à 85
— française....	0,870 à 0,874	— 31 à — 35	1,4805	75 à 90
— russe.......	0,855 à 0,874	+ 5 à + 16	1,4970	30 à 70
Huile de *P. pumilis*..	0,863 à 0,875	— 6 à — 14	1,4805	0 à 12
— *P. siberica*.	0,901 à 0,920	— 32 à — 42	1,4735	5 à 10
— *P. sylvestris*.	0,868 à 0,925	+ 5 à + 7	1,4735	40 à 65

Pour pouvoir les employer comme l'essence de térébenthine, il faut les traiter par l'ozone, en présence d'acide acétique. On opère dans un autoclave à agitateur dans lequel on commence par verser de l'eau, puis ensuite 1 000 kilogrammes d'huile de pin et 10 kilogrammes d'acide acétique. L'autoclave étant fermé, on envoie de l'ozone par le fond ; la pression monte à 5 atmosphères.

L'opération dure plusieurs heures. On termine par une distillation en présence de 0,5 p. 100 de chaux éteinte (2).

Par traitement secondaire des bois résineux de Suède, on obtient une huile dite *huile de sapin* que Larson a décrite en 1905 : huile brun foncé, bouillant à 270°, soluble dans l'acétone, l'alcool et l'éther. Elle donne, avec les métaux lourds, des sels solubles dans l'essence de térébenthine et le benzène.

Caractéristiques :

D_{15}	0,997
Indice d'acide	163,0
— de saponification	179,0
— d'iode	118,0

Elle contient, d'après Fahrion :

Acides résiniques	85,2
— oxydés	4,6
Corps neutres saponifiables	2,9
Insaponifiable	6,5

(1) Huiles de pins (*Ann. de Chim. analyt.*, 1908, p. 410).

(2) Procédé de préparation d'un succédané de l'essence de térébenthine. Brevet Pellintz (*Rev. des prod. chim.*, 15 juillet 1909).

Sa composition se rapproche donc de celle de la colophane. Sa distillation sèche donne des produits analogues à ceux que l'on obtient par distillation sèche de la colophane (1).

D'après Tosch, les véritables huiles de pin et les huiles de bois conviennent très bien pour la préparation des peintures mates et comme dissolvants de la nitrocellulose. Les peintures s'étalent bien et ne rident pas. Comme ces huiles peuvent retenir de l'eau tout en restant claires, cette propriété peut être utilisée pour la fabrication de peintures intérieures émulsionnées. On pourrait également les employer en faible proportion, comme solvants des vernis, en mélange avec l'essence de térébenthine.

L'industrie des produits obtenus en utilisant directement les bois résineux s'est considérablement développée aux États-Unis pendant ces dernières années. On obtient des essences, des huiles, de l'huile de goudron et de la résine.

En Géorgie, on traite près de 600 tonnes de bois par vingt-quatre heures en utilisant les brevets H. T. Yarghan. L'opération se pratique dans un récipient en fer muni d'un faux fond au-dessous duquel est placé un serpentin à vapeur surchauffée. Le bois réduit en copeaux est vidé sur le faux fond et, quand l'appareil est fermé, on injecte de la vapeur surchauffée.

Il se produit un entraînement des corps les plus volatils, qui sont condensés. Quand cette première partie de l'opération est terminée, on cesse d'envoyer la vapeur et on fait un vide dans l'appareil, ce qui permet d'enlever l'eau que retenait le bois. Le bois sec est mis en digestion avec un hydrocarbure bouillant entre 115 et 132°, ce qui permet de faire passer tous les produits résineux en solution. Cette solution, distillée sous pression réduite, permet la récupération de l'hydrocarbure ; puis une nouvelle distillation à la vapeur surchauffée entraîne de l'huile de pin tandis que la résine reste dans l'appareil.

D'autres méthodes sont également employées aux États-Unis. La simple distillation du bois, avec fractionnements et rectifications, donne de l'essence de bois, de l'huile de pin, de l'huile de résine, du goudron, de la poix et du charbon.

(1) W. Fahrion, Sur une résine liquide (*Mon. scient.*, 1910, p. 267).

Le traitement préalable des bois résineux, avant d'en faire de la pâte à papier, consiste, d'après la méthode Hough, à attaquer par une lessive alcaline de faible concentration. Il se fait un résinate alcalin, et comme l'attaque a lieu à chaud, il distille de l'essence de bois et de l'huile de pin.

L'huile de pin a été étudiée par M. Tosch; elle paraît renfermer surtout du terpinéol avec un peu d'eau.

Sur des huiles déshydratées, donnant à l'analyse élémentaire :

C = 77 à 80,9 ; H = 10,6 à 11,5 ; O = 7,6 à 10.7,

Tosch a trouvé les caractères ci-dessous (1) :

$D_{15°5}$	Couleur	Indice d'acide.	Indice d'iode.	Point d'inflammation.
				Degrés.
0,9338	Incolore.	0,51	125,4	63
0,9423	Jaune pâle.	0,68	142,5	77
0,9355	— paille.	0,70	143,2	76
0,9291	Ambre pâle.	0,49	173,9	64
0,9583	Incolore.	0,27	124,4	80

En soumettant une huile commerciale à la distillation fractionnée, l'opération marche comme suit :

Degrés.	Fraction p. 100.	Distillat total.	$D_{15°5}$
100	2	2	
174-194............	5	7	0,882
194-205............	11	18	0,920
205-208............	10	28	0,933
208-210............	25	53	0.933
210-213............	35	88	0,941
213-216............	6	94	0.942
216-218............	1	95	
Résidu............	4	99	

Pendant la guerre, la Hongrie a traité les souches de bois résineux par le procédé Yarghan, en utilisant comme solvants le trichloréthylène ou le benzol. La solution donne 90 p. 100 d'une colophane visqueuse et 10 p. 100 d'huile de pin, très riche en terpinéol. Le traitement préalable à la vapeur surchauffée fournit

(1) La chimie de l'huile de pin (*Mon. scient.*, octobre 1918, d'après *Journ. of the chem. ind.*, 1914).

de 1 à 2 p. 100 d'essence de bois de densité 0,861 à 0,867 (1).

La colophane ne peut être durcie que par distillation dans le vide, en présence de vapeur d'eau. Si la distillation n'est pas arrêtée à temps, la colophane redevient molle.

Essence de térébenthine résiduaire. — La fabrication de la pâte à papier, en utilisant le procédé à la soude, permet de récupérer 16 kilogrammes d'essence par 100 stères de bois traité. Il suffit de munir d'un tuyau la partie la plus haute du dôme du lessiveur et d'adapter ce tuyau à un serpentin : le liquide qui distille se sépare en deux couches : de l'eau et de l'essence.

Quand la pâte est traitée par le procédé au sulfate, l'essence qu'on recueille a la composition suivante :

Huiles lourdes	2,0
Méthylmercaptan	3,0
Bisulfure de méthyle	3.5
Sulfure de méthyle	30.0
Essence de térébenthine	50,0

Aussi son odeur est-elle fort désagréable et sa purification fort difficile (2).

Le problème a donné lieu à la prise d'un grand nombre de brevets. Les procédés par oxydation paraissent être ceux donnant le meilleur résultat, bien qu'incomplet.

En pratiquant une première distillation en présence de bichlorure de mercure, puis une seconde distillation dans les conditions ordinaires, l'essence ainsi obtenue se rapproche de l'essence de térébenthine ordinaire : elle contient surtout de l'α-pinène avec un peu de β-pinène, mais ce dernier est dextrogyre (3).

La Société « Le Camphre » a fait breveter un mode de traitement s'exécutant dans l'appareil représenté figure 7.

Dans le cuiseur C, on traite à chaud, sous pression, les bois résineux par de la soude. Par le tube T, muni d'une vanne V, on peut envoyer les produits à condenser dans un réfrigérant R, relié à un vase florentin F.

(1) Austreweil, Sur les sources de résine dans l'Europe centrale (*Mon. scient.*, octobre 1918, d'après *Chem. Zeit.*, mars 1917).

(2) Luthinberger, Obtention de l'essence de térébenthine dans la fabrication de la pâte à papier (*Les Matières grasses*, juillet 1914).

(3) *Les Matières grasses*, octobre 1918.

Les bois en menus copeaux sont chargés dans le cuiseur avec une lessive de soude. La vanne V étant fermée, on chauffe. La température et la pression étant atteintes, on ouvre lentement la vanne V, en réglant de façon à ne pas faire baisser sensiblement la pression. L'essence distille avec de l'eau ; la séparation se fait dans le vase florentin.

L'opération terminée, on retire du cuiseur un liquide et de la pâte de bois qui est lavée à fond. Le liquide et les eaux de lavage renfer-

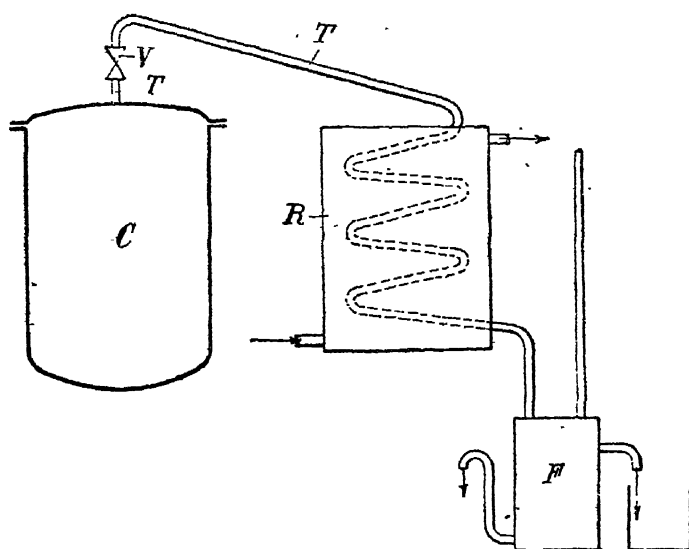



Fig. 7. — Essence résiduaire.

mant du résinate de soude et des résines sont concentrés et la masse obtenue est calcinée. Il distille de l'huile de résine et des goudrons ; ceux-ci sont séparés par traitement à l'aide d'une solution chaude de soude. Il ne reste plus qu'à distiller l'huile de résine.

Voici la composition d'une lessive employée :

Soude caustique	100 à 120
Carbonate de soude	30
Sulfate de soude hydraté	200
Eau	1 500 a 1 800

On chauffe deux heures, à 4 kilogrammes de pression ; on recueille l'essence, puis on ferme la vanne et monte à 6-8 kilogrammes de pression, en continuant à chauffer pendant dix ou quinze heures (1).

Essence et huiles de résine. — Schuller a pu distiller complètement la colophane dans le vide.

A la pression ordinaire, la distillation sèche de la colophane donne des produits différents selon la façon dont la distillation est conduite. Si on chauffe à 700° le récipient dans lequel on fait la distillation et si on y fait arriver la colophane, il se dégage un gaz à grand pouvoir éclairant, mélange d'oxyde de carbone et d'hydrocarbures, appelé *gaz de résine.*

Quand on chauffe la colophane lentement au début, tout en faisant ensuite la distillation très rapidement dès qu'elle a commencé, il se dégage une huile de résine entraînant une quantité plus ou moins grande de colophane. Ce mélange permet de préparer la *graisse végétale*, obtenue par addition de chaux éteinte qui neutralise la colophane en donnant du résinate de chaux. La graisse végétale est brunâtre et onctueuse ; elle a une consistance solide.

La distillation lente et bien suivie de la colophane permet de préparer régulièrement de l'essence et des huiles de résine. Il se produit en même temps des gaz et des eaux acides et il reste un résidu.

L'essence de résine, qui passe avant l'huile, est toujours en faible proportion. Les divers renseignements donnés sur la composition des produits de la distillation sont assez variables.

	(2)	(3)
Eaux acides......	»	7,0
Essence de résine.	1,40	5,0
Huiles de résine..	88,00	70,0
Résidu..........	10,00	18,0

(1) Brevets français n° 462 681 et 463 879, 1914.
(2) Halphen, Couleurs et vernis, p. 256.
(3) Curie, *Ann. du Gén. civ.*, 1874.

	A	B	C
(1) Gaz et pertes......	5.40	4.00	»
Eaux acides.......	2.50	5.70	5.80
Coke..............	3.90	»	»
Poix..............	»	18.50	19,00
Huiles légères.....	3.10	11,40	12,00
— lourdes.....	85.10	50,00	50,50
— brunes.....	»	10,40	10,55

	D (2).
Essence de résine..............................	2,25
Huile blonde.....	18,75
— blanche	30,10
— blonde..............................	12,00
— bleue..............................	10,50
— verte..............................	6,00
Brai et pertes..............................	20,40

Nous avons visité quelques usines de Landes où on nous a donné les chiffres ci-dessous :

Essence de résine............................	5 à 6
Huiles de résine............................	75 à 78
Résidus............................	20 à 16

On peut même arriver à n'avoir comme résidus que 15 p. 100.

M. Rabaté (3) a résumé, dans le tableau suivant, les produits obtenus par la distillation de 100 kilogrammes de brai aux usines Lescouzères :

	Kilos.
Eaux acides..............................	5
Essence vive.....	3 à 5
Huiles blondes..............................	60
— bleues et vertes..........................	20
Résidu charbonneux et gaz......................	10

La distillation dans le vide, en employant l'appareil de Flämmer et Krämer, dont il est parlé plus loin, donne les résultats suivants, d'après les inventeurs de l'appareil :

Essence légère de résine..............................	3
Huile de résine blonde..............................	50
— — bleue..............................	17
— — verte..............................	15

(1) Desalme et Pierron, Couleurs et vernis, p. 290.
(2) Villon, Les corps gras, p. 281.
(3) L'industrie des résines, p. 158.

Enfin, Thénius a donné le résultat moyen de toute une série de distillations dans les conditions ordinaires (1) :

Eaux acides	5,7	
Huile légère de résine	11.4	(D = 0.890)
— lourde de résine	50.0	(D = 0.930)
— de résine brune	10.4	(D = 0.940)
Poix	18,5	
Gaz	4,0	

Mais, comme le fait remarquer ce chimiste, les proportions changent selon la façon dont on conduit le chauffage.

La distillation de la colophane se pratique généralement dans des chaudières en fonte où l'on distille jusqu'à 2 000 kilogrammes de colophane à la fois, ce qui demande environ dix-huit heures. Les serpentins de condensation sont en cuivre. Les gaz qui se dégagent et que l'on brûle sous la chaudière sont constitués surtout par de l'éthylène et du butylène.

Vers 200° l'essence de résine passe la première ; on poursuit ensuite la distillation jusqu'à 350° et on recueille successivement les différentes huiles de résine.

Par chauffage à feu nu, l'opération est très délicate à conduire. On a proposé d'opérer dans des cornues en fonte, chauffées par les gaz perdus du foyer servant à obtenir de la vapeur surchauffée. Celle-ci circule dans un serpentin en cuivre garnissant le fond des cornues. La colophane est fondue et filtrée avant d'être amenée dans les cornues.

Les huiles sont séparées en trois portions. Les premières huiles sont *blondes* ; passent ensuite des huiles *bleues*, à fluorescence très marquée et enfin les huiles *vertes*, également fluorescentes et qui contiennent une assez forte proportion d'eau.

Les huiles blondes, colorées en jaune brun, représentent la plus grande partie de la distillation. Elles contiennent de la colophane, sont incongelables et leur densité est voisine de 1. C'est avec ces huiles blondes que l'on prépare les huiles *blanches*.

Les produits clairs peuvent être obtenus par une nouvelle distillation en présence d'une faible proportion de chaux.

(1) SCHWEIZER, La distillation des résines, p. 71.

Les huiles à épurer sont amenées dans un récipient placé à la partie supérieure d'un massif en maçonnerie.

De là, on les dirige dans une chaudière chauffée à feu nu.

Du dôme de cette chaudière part un serpentin passant dans le récipient contenant l'huile brute qu'il réchauffe et se terminant par un autre serpentin dans lequel se condense l'huile distillée (fig. 8).

Le récipient à huile brute est lui-même surmonté d'un chapiteau avec serpentin pour la condensation des gaz qui se dégagent.

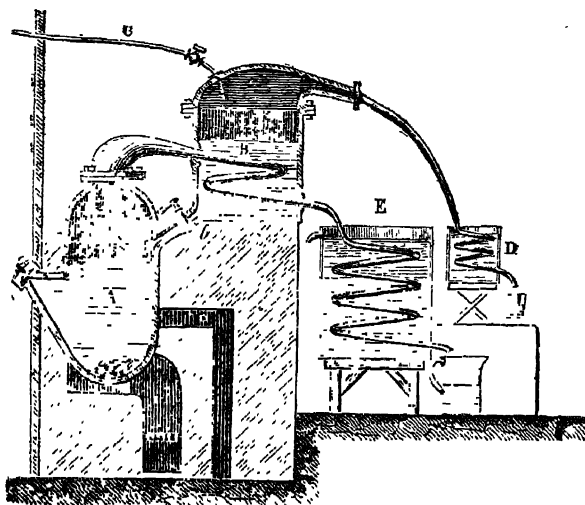



Fig. 8. — Appareil à épuration de l'huile.

Il reste dans la chaudière un résidu composé des impuretés retenues par la chaux.

On a employé aussi un dispositif permettant de séparer directement les huiles blondes des huiles colorées, pendant la distillation de la colophane.

Le récipient contenant la colophane fondue est réuni à une première chaudière communiquant avec une seconde chaudière, par sa partie inférieure, à l'aide d'un conduit. Chaque chaudière est munie d'un réfrigérant spécial (fig. 9).

La distillation étant commencée, chaque fois qu'on amène de la colophane fondue dans la première chaudière, les produits les plus lourds de cette chaudière passent dans la seconde et la première chaudière se remplit de colophane fondue. Il en résulte que

la première chaudière donne toujours des huiles blondes et la seconde des huiles foncées.

Les installations modernes comportent des appareils où le système de chauffage employé consiste dans l'usage de la vapeur surchauffée qui permet de régler très facilement la température. On réunit dans une seule installation les appareils de préparation et de rectification de l'huile.

La distillation dans le vide a été proposée par Krämer et Flämmer. Leur appareil peut contenir 5 000 kilogrammes de colophane. C'est une grande cornue, placée sur un fourneau en maçonnerie, et à l'intérieur de laquelle se trouve un serpentin pour la circulation de la vapeur. Les vapeurs se dégageant du chapiteau passent dans

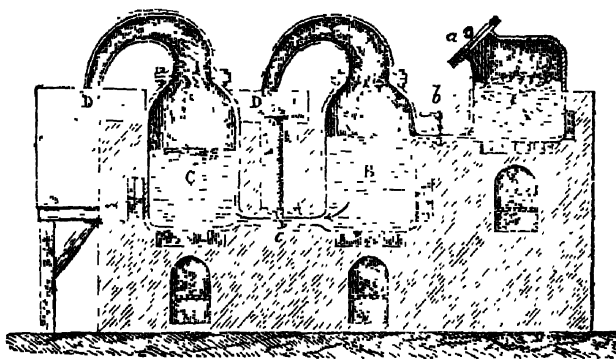



Fig. 9. — Appareil Carde pour la distillation de l'huile de résine.

un serpentin, puis dans deux récipients clos. Sur le premier se trouve un injecteur qui aspire les vapeurs de la cornue.

L'essence brute de résine est brun rouge, très mobile ; son odeur est forte et pénétrante. Pour la purifier, on l'agite avec 25 p. 100 d'une solution de soude à 2 p. 100. Par distillation, on obtient un produit peu coloré, à odeur forte, connu sous le nom d'*essence vive de résine.*

La purification des huiles de résine se pratique par des procédés analogues. Kelbe emploie 16 litres de soude caustique (D = 1,115) par 100 kilogrammes d'huile et chauffe entre 50° et 60°. On lave et recueille l'huile peu colorée. Krämmer et Flämmer utilisent 6 p. 100 de soude à 36° B et chauffent avec un barboteur de vapeur ; l'huile qui surnage est chauffée trois heures à 80°, pendant que l'on fait barboter un courant d'air ; on termine en montant

jusqu'à 100°. On obtiendrait ainsi une huile neutre, très peu colorée et sans fluorescence.

Les premières huiles blanches, qu'on préparait jadis par l'action des rayons solaires sur des huiles blondes redistillées contenues dans des récipients avec lames de verre, étaient très blanches, mais présentaient le phénomène de dichroïsme, la surface réfléchissant de fort belles nuances bleu indigo.

Des procédés de purification par les acides ont été préconisés : Hoffmann enlève la fluorescence en traitant à chaud 100 kilogrammes d'huile par 1^{kg},5 d'acide sulfurique fumant.

L'huile surnageante est lavée à l'eau ; elle est d'un jaune foncé. En ajoutant d'abord 1 kilogramme d'eau, puis un mélange de 10 kilogrammes d'eau et de 8 kilogrammes d'acide chlorhydrique et en agitant plusieurs jours, on soutire ensuite une huile peu colorée qui, après lavage, est exposée à la lumière pour terminer la décoloration.

Herrburger ajoute 5 p. 100 d'acide nitrique D = 1.200, agite, porte vers 50°, abandonne au repos et sépare les matières goudronneuses formées. Après lavage à l'eau et distillation avec 2 p. 100 de soude à 25° B, on obtient une huile incolore et sans fluorescence.

Pour clarifier l'huile de résine, M. Rabaté a proposé l'emploi de l'argile séchée à 300°, pulvérisée et tamisée chaude à la surface de l'huile. A raison de 1 à 2 p. 100, l'argile absorbe l'eau en descendant, tout en produisant une légère décoloration.

Le reflet peut être enlevé en employant la nitronaphtaline (0^{kg},500 à 2 kilogrammes pour 100 kilogrammes d'huile) en dissolution dans une faible quantité d'huile. Cette opération rend les huiles acides.

La neutralisation, jadis obtenue à la soude, se fait maintenant au carbonate de soude. On emploie 60 kilogrammes de carbonate de soude sec pour 300 kilogrammes d'acidité. M. Rabaté détermine l'acidité en utilisant une solution de soude caustique dans l'alcool amylique (1).

Les huiles de résines ne sont insolubles ni dans l'eau ni dans l'alcool éthylique, mais sont solubles dans les solvants suivants :

(1) IV^{e} congrès de chimie appliquée

alcool amylique, acétone, benzine, chloroforme, essence de térébenthine, pétrole, huile de lin et sulfure de carbone (1).

La densité de l'essence de résine est inférieure à 1 ; nous avons trouvé :

	D_{14}	Indice de réfraction.
Essence brute...	0.930	1,5220
— rectifiée.	0.910	1.5015

A. Renard a fait une étude très complète de l'essence et des huiles de résine.

L'essence contient surtout deux térébenthènes $C^{10}H^{6}$, le premier bouillant à 154-157°, le second à 171-173°, et de l'heptène $C^{7}H^{12}$ (tétrahydrure de toluène), bouillant à 103-105°. On rencontre également des carbures bouillant entre 35° et 260°, amylène, hexylène, xylène, cumène, cymène, etc. ; des acides isobutyrique et valérique et les aldéhydes correspondants.

Dans les huiles de résine, Renard a signalé la présence des mêmes acides et des mêmes aldéhydes et celle d'un grand nombre de carbures gras et aromatiques. La composition moyenne serait (2) :

Ditérébenthyle	$C^{20}H^{30}$........	80 p. 100	
Ditérébenthylène	$C^{20}H^{28}$........	10 —	(D = 0.9821)
Didécène	$C^{20}H^{36}$........	10 —	(D = 0,9362)

Sur les principaux types commerciaux, nous avons fait les déterminations suivantes (3) :

Densité à 13° :

Huile de résine XXX........................	0.970
— — D...........................	0,977
— — BB..........................	0,982
— — V...........................	0,987
— — W...........................	0,988

Indice de réfraction :

Huile de résine D...........................	1,539
— — XXX.........................	1,535

(1) RABATÉ, L'industrie des résines, p. 162.
(2) *Moniteur scientifique*, 1888.
(3) Manuel du fabricant de vernis, p. 126 et 127.

Indice d'iode :

Huile de résine		XXX	126.0
—	—	D	102.8
—	—	V	56.6
—	—	W	77,8

L'huile XXX était tout à fait blanche; l'huile D jaune clair; l'huile BB bleue et les huiles V et W vertes.

Tschirch et Wolff, en traitant l'huile de résine par une solution aqueuse de carbonate de soude à 5 p. 100, en ont extrait de l'acide abiétique qu'ils ont mis en liberté par l'acide sulfurique faible. En traitant ensuite par la potasse à 1 p. 100, ils ont séparé également une petite quantité de composés phénoliques (1).

Schultze a étudié une huile de résine provenant de la colophane américaine. 10 000 kilogrammes de cette résine ont fourni à la distillation (2) :

5	p. 100	d'essence de résine	brute	de densité	0,940
10	—	d'huile	légère	de densité	0,940-0,960
60	—	—	brute	—	0.960-0,990
5	—	—	brute	—	0,990-1,000

En redistillant l'huile brute, on sépare :

4	p. 100	d'essence	légère	de densité	0,880
20	—	d'huile	légère	—	0,880-0,950
60	—	—	moyenne	—	0,950-0,980
13	—	—	de densité		0,980-1,000

L'huile moyenne, lavée à la soude, puis à l'eau, est jaune. Son odeur aromatique est assez agréable ; elle a une fluorescence violette. L'acide sulfurique permet d'enlever 63 p. 100 de corps non saturés. A la distillation, il passe 90 p. 100 de cette huile entre 300° et 350°.

M. Poulveret a fait breveter un procédé pour la transformation de l'huile de résine en un corps auquel il donne le nom bien im-

(1) Sur la présence de l'acide abiétique dans l'huile de résine (*Bull. Soc. chim.*, I, 1909, p. 130).

(2) Sur l'huile de résine (*Bull. Soc. chim.*, II, 1909, p. 1044).

propre de *térébenthine synthétique.* L'huile de résine est chauffée à 400° avec un alcali, pendant quelques minutes. Après lavages successifs à l'acide sulfurique concentré, à la soude et à l'eau, on distille en présence de 3 p. 100 d'eau de chaux et 0,5 p. 100 de lessive de soude.

Nous résumons ci-dessous les caractères de l'essence et des huiles de résine.

Essence....................	Densité 0,910 à 0,930
	Passant de 150° à 200°
	Soluble dans l'alcool à 95°
Huiles.....................	Densité 0,970 à 0,988
	Passant au-dessus de 200°

Les huiles bien travaillées ne perdent guère que 0,5 à 1 p. 100 quand on les chauffe cinq heures à 100°.

Certaines contiennent jusqu'à 9 p. 100 de substances résineuses.

ANALYSE. — On peut pratiquer les essais suivants (1) :

1° Agiter volumes égaux d'huile de résine et d'acide sulfurique D = 1,60 ; on observe une coloration rouge, mais peu nette, avec les huiles raffinées (Holde).

2° Dissoudre 1 centimètre cube d'huile dans 1 centimètre cube d'anhydride acétique et ajouter 1 goutte d'acide sulfurique D = 1,53. Avec les huiles brutes, coloration violette fugace (Morawski)

3° Le réactif Halphen-Grimaldi donne une coloration violette.

La recherche de la présence d'huiles minérales se fait par la méthode de Fenkiner. On traite 10 centimètres cubes d'huile de résine suspecte par 100 centimètres cubes du mélange :

	Volumes.
Alcool à 95°..................................	10
Chloroforme..................................	1

en opérant dans un tube gradué, plongé dans un bain d'eau à 23°. Dans ces conditions, l'huile de résine se dissout et les huiles minérales gagnent le fond du tube : on peut lire leur volume. Avec les huiles de résine très lourdes pures, on peut constater un insoluble de 3 à 7 p. 100. C'est pourquoi, en cas de doute, il convient de répéter l'essai en prenant 130 centimètres cubes du mélange dissolvant.

(1) VILAVECCHIA, Analyse, t. II.

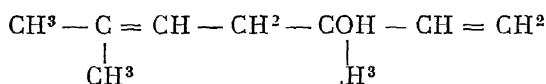
Valenta recherche et dose les huiles de goudron en utilisant la propriété du sulfate de méthyle de dissoudre les carbures benzéniques et d'être pour ainsi dire sans action sur les huiles de résine et les pétroles (1).

Usages. — La production annuelle de l'essence et des huiles de résine était, avant la guerre, d'environ 10 000 tonnes. Les huiles de résine sont des adultérants d'un grand nombre d'huiles végétales. Elles entrent dans la composition de graisses pour camions et d'huiles de graissage. On les utilise dans la fabrication des encres ordinaires d'imprimerie.

Nous avons vu également que les huiles peu colorées étaient des adultérants de l'essence de térébenthine.

Essence de lavande. — Les sommités fleuries du *Lavandula vera*, de la famille des Labiées, donnent, par distillation, 8,6 p. 100 d'une essence de première qualité et 0,2 p. 100 d'une essence de seconde qualité.

Le principal constituant de cette essence est un alcool, le *linalol* :

$$\underset{\textstyle CH^3}{CH^3 - \overset{}{C}} = CH - CH^2 - \underset{\textstyle .H^3}{COH} - CH = CH^2$$

Ce sont les éthers de cet alcool qui donnent l'odeur particulière de l'essence qui contient également du géraniol, du cinéol, du pinène, etc.

Les variétés commerciales sont les suivantes :

Lavande	des Alpes,	indice d'iode	199 à 237
—	de Mitcham.	—	230 à 248
—	d'Espagne,		

La densité de l'essence de lavande est comprise entre 0,876 et 0,895.

L'essence française bout à 186-192° et l'essence anglaise à 190-192°.

L'essence de lavande se dissout dans trois volumes d'alcool à 70°. D'après Bertrand et Walbaum, elle distille entre 185° et 230°

(1) Emploi du sulfate de méthyle pour la recherche et le dosage des huiles minérales dans les mélanges d'huile de résine ; action de ce réactif sur les huiles grasses. essence de térébenthine, pinoline (*Bull. Soc. chim.*, II, 1906).

Abandonnée à l'air, elle donne, comme l'essence de térébenthine, une essence grasse constituant un bon dissolvant.

Elle est surtout fraudée avec de l'essence d'aspic et de l'essence de térébenthine. La présence de cette dernière abaisse le point d'ébullition.

Essence d'aspic. — L'aspic a beaucoup de ressemblance avec la lavande. L'aspic est la *Lavandula spica* ou grande lavande, ou lavande mâle. Elle renferme une forte proportion d'un terpène $C^{10}H^{16}$, du bornéol, du camphre et une résine. Il y a de 2 à 3 p. 100 d'éthers du linalol et un linalol gauche.

La densité de l'essence d'aspic varie de 0,917 à 0,920. Elle bout entre 175° et 205°.

Essence de romarin. — Obtenue par distillation à la vapeur d'eau des feuilles du *Rosmarinus officinalis*, de la famille des Labiées, plante très répandue dans le midi de la France. La distillation des sommités fleuries donne une essence plus fine.

L'essence fraîchement distillée est incolore, mais, à l'air, elle se colore et s'épaissit. Elle contient un terpène $C^{10}H^{16}$, un camphre, du cinéol, du bornéol.

Selon la provenance, la densité varie de 0,880 à 0,920 et le point d'ébullition de 150° à 168°.

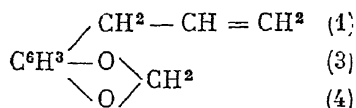
Elle se dissout complètement dans une fois et demie son volume d'alcool à 90°. Quand l'essence de romarin est fraudée avec de l'essence de térébenthine, cette solubilité diminue beaucoup.

Essence de cajeput. — Une plante des Indes, le *Melaleuca*, donne, quand on distille ses feuilles, ses tiges et son écorce, une essence mobile, verdâtre, de densité comprise entre 0,889 et 0,934, bouillant entre 175° et 180° ou entre 252° et 254°, selon les espèces et les auteurs. C'est un excellent dissolvant de certaines résines. Elle contient un terpène, du terpinéol, beaucoup de cinéol (ou eucalyptol $C^{10}H^{18}O$, isomère du camphol, alcool terpénique).

Essence de camphre. — Le camphre, extrait par distillation à l'eau de certains bois, a été employé pour faciliter la dissolution de quelques résines.

La distillation en présence du bois de l'arbre à camphre donne une essence légère (D = 0,895 à 0,920, point d'ébullition 175°) et une essence lourde (D = 0,960 à 1,100). Cette essence contient un

terpène, du terpinéol, beaucoup de cinéol et d'après F. Cohen du safrol, ayant la constitution :

$$C^6H^3 \begin{cases} CH^2 - CH = CH^2 & (1) \\ O \searrow & (3) \\ \quad CH^2 & \\ O \nearrow & (4) \end{cases}$$

C'est le principal constituant de l'essence de sanafras.

Pour rechercher la présence d'essence de camphre dans l'essence de térébenthine, Cohen distille 100 centimètres cubes d'essence. Après avoir recueilli 95 centimètres cubes de distillat, on verse goutte à goutte sur le résidu de la distillation, en refroidissant, 5 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. Après addition de 20 centimètres cubes d'eau et de 10 centimètres cubes d'alcool amylique, la solution alcoolique est séparée. En y ajoutant 5 centimètres cubes d'une solution de carbonate de potassium à 20 p. 100, il se produit une coloration bleue ou verte s'il y a du safrol, coloration passant au rouge si on additionne d'une petite quantité d'acide sulfurique (1).

Pétrole. — Le pétrole brut n'est employé que dans quelques cas spéciaux, comme nous le verrons à propos de la fabrication proprement dite des vernis. En faible dose, dans les peintures, il permet une certaine facilité d'emploi.

Quand on distille le pétrole, on obtient (pétrole américain) :

De 45 à 70°........	Éther de pétrole	D = 0,650
De 75 à 120°........	Essence —	D = 0,700 à 0,740
De 140 à 280°........	Huiles d'éclairage	D = 0,780 à 0,810
De 280 à 400°........	— lourdes	D = 0,830 à 0,900

Le fractionnement de certaines portions donne des essences particulières, très employées comme dissolvants.

White-spirit. — Le white-spirit, essence particulière de pétrole, est devenu un substitut très important de l'essence de térébenthine, en raison des prix élevés de cette dernière.

Nous donnons ci-dessous les résultats que nous avons obtenus avec les premiers types de white-spirit, proposés vers 1900 (2) :

(1) Recherche de l'huile de camphre dans l'essence de térébenthine (*Ann. de Chim. analyt.*, 1916, p. 20, d'après *Pharmaceut. Journ.*, 1915, II, p. 303).
(2) Manuel du fabricant de vernis, p. 85.

A. White-spirit (origine française).

$D_{18} = 0,8032$.

B. Essence de pétrole (du nord de la France).

$D_{23} = 0,787$.

C. White-spirit, dénommé benzoline.

$D_{14} = 0,756$.

D. White-spirit (origine anglaise).

$D_{10} = 0,765$.

Le fonctionnement sur 200 centimètres cubes donne :

Degrés.	A	B	C	
	Cent. cubes.	Cent. cubes.	Cent. cubes.	Cent. cubes
120-130	0	35	7	12
130-140	13	40	41	26
140-150	23	47	57	37
150-160	17	35	35	33
160-170	24	19	23	26
170-180	24	9	10	20
180-190	20	5	7	15
190-200	19	»	3	9
200-210	14	»	»	4
	154	190	183	182

Le type A est trop lourd pour être employé normalement. Il passe donc, jusqu'à 200° :

	P. 100
A	70,0
B	95,0
C	91,5
D	91,0

Si on distille 500 centimètres cubes en opérant plus lentement et en recueillant entre des points plus rapprochés, on trouve :

Essence de pétrole du Nord de la France.

Degrés.	Cent. cubes.
96 à 110	50
110 à 113	50
113 à 117	50
117 à 125	50
125 à 128	50
128 à 133	50
133 à 137	50
137 à 145	50
145 à 155	50
155 à 166	25

White-spirit (origine anglaise) $D_{19} = 0,758$. (Fractionnement sur 200 centimètres cubes) :

Degrés.	Cent. cubes.
45 à 75	6
80 à 102	12
102 à 110	7
110 à 118	8
120 à 130	17
135 à 145	50
145 à 155	10
155 à 170	22
175 à 195	14
195 à 205	17

White-spirit (origine anglaise) $D_{25} = 0,751$. (Fractionnement sur 200 centimètres cubes) :

Degrés.	Cent. cubes.
80 à 100	4
126 à 130	15
130 à 132	10
140 à 145	27
145 à 150	14
150 à 160	30
160 à 165	20
165 à 170	14
170 à 175	11
175 à 180	8
180 à 185	5
185 à 190	7
190 à 195	6
195 à 200	4
200 à 202	4

La distillation, en prenant les températures entre lesquelles passent 25 centimètres cubes, a donné les résultats suivants sur deux produits d'origine française :

Distillation de 500 centimètres $D_{15} = 0.749$.

	Températures. Degrés.	D_{15}
1	90-112	0.729
2	112-114	0,735
3	114-115	0,737
4	115-116	0,740
5	116-118	0,742

	Températures. Degrés.	D_{15}
6	118-119	0,745
7	119-120	0,746
8	120-121	0,748
9	121-122	0,749
10	122-124	0,751
11	124-126	0,752
12	126-128	0,754
13	128-130	0,756
14	130-132	0.757
15	132-133	0.759
16	133-137	0,760
17	137-142	0,764
18	142-149	0,767
19	149-167	0,777
20	Reste dans le ballon.	

Distillation de 500 centimètres cubes. $D_{15} = 0,796$:

	Températures Degrés.	D_{15}
1	155-161	0,765
2	161-163	0,774
3	163-166	0,778
4	166-169	0,781
5	169-171	0,783
6	171-174	0,785
7	174-175	0,788
8	175-177	0,791
9	177-182	0.792
10	182-185	0,794
11	185-188	0,796
12	188-190	0,799
13	190-194	0,802
14	194-197	0,804
15	197-200	0,805
16	200-206	0,810
17	206-211	0,814
18	211-218	0,820
19	218-229	0,821
20	Reste dans le ballon.	

Par suite de l'importance prise par la consommation du white-spirit, le nombre des types offerts est devenu de plus en plus grand et les résultats obtenus ont été différents. C'est pourquoi nous croyons utile de résumer les résultats de nos essais en distillant 200 centimètres cubes et en classant comme suit les divers types de white-spirit (1).

(1) Ch. Coffignier. Le white-spirit (*Revue de chim. ind.*, octobre 1919).

White-spirit léger.

Distillation.	A $D_{23} = 0,760$	B $D_{23} = 0,740$
Degrés.	Cent. cubes.	Cent. cubes.
70-100	9,5	13,0
100-130	65,5	100,5
130-140	37,0	35,5
140-150	31,5	21,5
150-160	22,0	13,5
160-170	14,0	4,5 (jaune).
170-180	7,0	3,5 —
180-190	4,0	»
190-200	2,5	»
Reste dans le ballon.	5,5 (brun foncé).	6,5 (brun foncé).
	198,5	198,5

White-spirit courant.

Distillation.	C $D_{22} = 0,780$	D $D_{23} = 0,782$	E $D_{23} = 0,773$
Degres.	Cent. cubes.	Cent. cubes.	Cent. cubes.
70-100	1,0	1	»
100-130	26,5	2	1,5
130-140	38,0	10	17,5
140-150	41,0	34	48,0
150-160	36,5	69	56,5
160-170	16,0 (jaune).	36	35,0
170-180	14,0 —	26	18,5
180-190	10,0 —	17	10,0
190-200	5,0 —	»	7,0
Reste dans le ballon.	11,5 (brun noirâtre).	4 (jaune foncé).	5,0 (jaune rouge foncé).
	199,5	199	199,0

White-spirit lourd F.

Distillation.	$D_{23} = 0,835$
Degrés.	Cent. cubes.
70-100	»
100-130	0,5
130-140	4,0
140-150	22,0
150-160	61,5
160-170	32,5
170-180	24,5
180-190	21,5
190-200	11,5
Reste dans le ballon.	21,0 (brun rouge foncé).
	199,0

White-spirit spécial (1).

Distillation.	G $D_{25} = 0,782$	H $D_{25} = 0,772$
—	—	—
Degrés.	Cent. cubes.	Cent. cubes.
70-100	0,5	0,5
100-130	0,5	0,5
130-140	0,5	0,5
140-150	6,5	9,0
150-160	72,5	71,5
160-170	77,5	82,0
170-180	35,0	29,5
180-190	»	»
190-200	»	»
Reste dans le ballon.	6,0 (brun rouge foncé).	5,0 (rouge foncé).
	199,0	198,5

En bloquant les résultats, on arrive aux comparaisons suivantes :

Distillation.	Essence de térébenthine française.	White-spirit léger A.	White-spirit léger B.
—	—	—	—
	P. 100	P. 100	P. 100
Au-dessous de 150°...	0	71,75	85,25
De 150 à 170°........	93,00 à 94,00	18,00	9,00
Reste dans le ballon..	5,25 à 6,50	9,50	5,00

Distillation.	Essence de térébenthine française.	White-spirit courant C.	White-spirit courant D.	White-spirit courant E.
—	—	—	—	—
	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100
Au-dessous de 150°.	0	53,25	23,50	33,50
De 150 à 170°......	93,00 à 94,00	26,25	52,50	45,75
Reste dans le ballon.	5,25 à 6,50	20,25	23,50	20,25

Distillation	Essence de térébenthine française.	White-spirit lourd F.	White-spirit spécial G.	White-spirit spécial H.
—	—	—	—	—
	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100
Au-dessous de 150°.	0	13,25	4,00	5,25
De 150 à 170°......	93,00 à 94,00	47,00	75,00	76,75
Reste dans le ballon.	5,25 à 6,50	39,25	20,50	17,25

Les lettres correspondent à des fabricants différents. Ces produits sont donc très irréguliers. On voit qu'il passe de 4 à 85,25 p. 100 avant le point de distillation de l'essence de térébenthine et de 9 à 75 p. 100 entre 150° et 170°, là où il passe régulièrement de

(1) Proposé pour remplacer l'essence de térébenthine.

93 à 94 p. 100 dans le cas de l'essence de térébenthine. Quand on pousse la distillation jusqu'à 200°, le résidu restant dans le ballon est compris entre 2,10 et 10,50 p. 100.

DÉSODORISATION. — Le pétrole et le white-spirit ont une odeur assez désagréable. Aussi a-t-on proposé quantité de méthodes pour les désodoriser.

Nous avons essayé le procédé suivant qui réussit assez bien, mais est fort onéreux.

Traiter d'abord par l'acide sulfurique dilué (1/4 de litre d'acide et $1^{lit},750$ d'eau) contenant 30 grammes de permanganate de potasse. On ajoute le pétrole à ce mélange et on agite pendant vingt-quatre heures. On sépare ensuite l'eau, puis on agite à nouveau avec :

Permanganate de potasse	$7^{gr},5$
Carbonate de soude	15 gr.
Eau	1 litre.

M. Villenet opère comme suit :

1° Agiter, pendant un quart d'heure, 100 litres de pétrole avec 10 kilogrammes d'acide sulfurique à 60° B. Laisser reposer et décanter.

2° Le pétrole décanté est agité pendant quelques minutes avec une solution de bisulfite de soude à 36° B (10 kilogrammes). Laisser en contact quelques heures.

3° Décanter à nouveau et agiter pendant quelques minutes avec 100 litres d'eau contenant 100 grammes de soude caustique.

D'après M. Ch. Henry, l'odeur désagréable du pétrole provient des impuretés qu'il renferme.

Les composés qui donnent la plus mauvaise odeur sont des composés sulfurés du groupe du thiophène. M. J. Girard n'admet pas cette théorie pour les pétroles américains de Pensylvanie qui ne contiennent guère que des carbures paraffèniques.

Dans une huile de pétrole noire, à odeur repoussante, M. Girard a pu isoler des composés sulfurés du groupe du thiophène, qu'il envisage comme des dérivés méthylés.

M. Henry admet encore, comme une des causes de la mauvaise odeur, la présence du pyrrol.

De tout cela, M. Girard conclut que la désulfuration des pétroles est une opération insuffisante ; les procédés doivent varier avec la nature des pétroles traités.

On peut les classer comme suit (1) :

1° Emploi des métaux à l'état métallique.

2° Emploi de plombites, manganites et permanganate de plomb et de manganèse.

3° Procédés divers, avec corps organiques ou minéraux.

Les métaux s'emploient à l'état divisé : ils garnissent une colonne dans laquelle on fait arriver les vapeurs de pétrole. Dans un brevet Goffart, on utilise le zinc en poudre très fine, à une température comprise entre 70° à 125°.

Le brevet Henry revendique l'usage du plombite de potasse. On mélange :

Pétrole	100 kilog.
Litharge	1kg,500
Potasse	9 kilog.
Eau	20 litres.

On agite pendant une heure, puis on lave plusieurs fois.

L'hydrogénation en présence de métaux divisés a été brevetée par MM. Haller, Sabatier et Sanderens (2). Ces savants emploient le cuivre, le nickel, le cobalt, le fer, etc. Les vapeurs de pétrole passent sur les métaux divisés en même temps que de l'hydrogène ou du gaz à l'eau. Les gaz doivent être parfaitement épurés.

Les liquides condensés ont une odeur très atténuée.

Ce procédé est une application de la méthode générale d'hydrogénation, en présence de nickel réduit, décrite par MM. Sabatier et Sanderens en 1897, méthode permettant de passer facilement des carbures incomplets aux carbures saturés et de saturer également les liaisons doubles ou triples, avec des corps simples divers.

M. Kuess désodorise le pétrole avec les grains de lupin.

On les fait cuire à l'eau dans un autoclave (110-120°) ; on écrase la masse et on l'épuise avec 10 fois son poids d'eau. On coule dans

(1) L'odeur des pétroles (*Journ. du pétrole*, mai 1906, p. 199 ; juin 1906, p. 261 ; juillet 1906, p. 293).

(2) Brevet français 376 476, 1907.

un récipient, ajoute un peu de levure et, pour une partie de grains, on verse 100 parties de pétrole. Pendant la fermentation, le pétrole se désodorise tout en prenant une odeur de moisi. Un courant d'air chaud fait partir cette odeur. Le pétrole ainsi traité, distillé avec 2 p. 100 de chaux éteinte, donne un white-spirit très peu odorant (1).

Tétraline. — Le white-spirit ne peut pas remplacer l'essence de térébenthine dans la fabrication des pâtes à chaussures. Comme substitut de l'essence de térébenthine, on a proposé récemment le tétrahydronaphtalène $C^{10}H^{12}$, sous le nom de *tétraline* et le carbure $C^{10}H^{16}$ qui est le principal constituant de l'essence de pin, sous le nom de *tétraline extra*. Ces hydrocarbures sont fluides et incolores, à points d'inflammabilité compris entre 60° et 78°. On peut en employer facilement jusqu'à 70 p. 100 dans la composition de mélanges solvants (2).

Voici les caractéristiques des produits commerciaux :

	Point d'ébullition.	Point d'inflammabilité.	D_{15}
Tétraline..........	205-207°	78°	0,975
Essence de tétraline.	160-195° (60 p. 100) 195-207° (40 —)	68°	0,970
Tétraline extra.....	185-195°	60°	0,900

La tétraline est un solvant se comportant comme le benzol.

Une solution à 30 p. 100 de colophane donne une pellicule brillante ; le vernis sèche moins vite que celui au benzol (3).

Benzines. — Le nom commercial de *benzines* désigne toute une série de produits constituant des dissolvants fort utilisés. Certaines ne contiennent que les homologues supérieurs du benzène. Voici les caractères des principaux types offerts :

BENZINE. — C'est le benzène C^6H^6, provenant, comme les autres types, du goudron de houille. Bouillant à 80°,5, presque insoluble dans l'eau, mais assez soluble dans l'alcool et dans l'éther. $D_0 = 0,899$.

(1) Brevet français 406 862, 1910.
(2) *Seinfens. Zeit.*, mars 1919. p. 143.
(3) *Farben Zeit.*, 1919, 25, 535.

BENZINES LÉGÈRES. — Fractionnement sur 200 centimètres cubes :

1

Degrés	Cent. cubes.	
80-100	27	
110-130	98	
130-150	60	$D_{15} = 0,872$

2

Degrés.	Cent. cubes.	
78- 80	130	
110-116	60	$D_{17} = 0,871$

3

Degrés.	Cent. cubes.
81	160
105-112	40

BENZINES LOURDES. — Fractionnement sur 200 centimètres cubes :

1

Degrés.	Cent. cubes.	
60-100	10	
100-110	5	
110-137	16	
151-163	175	$D_{17} = 0,913$

2

Degrés.	Cent. cubes.	
90-130	8	
130-155	40	
160-168	82	
170-180	60	$D_{18} = 0,924$

* * *

D'après Spilker, les caractères des benzols commerciaux sont les suivants :

	D_{15}	Distillation.
Benzol 90 p. 100..	0,880-0,883	90-93 p. 100 jusqu'à 100°
— 50 —	0,875-0,877	50-53 — — — 90-93 — — 120°
— lourd......	0,920-0,945	90 p. 100 de 160 à 190°
Solvent naphta...	0,874-0,880	90 — de 130 à 160°
— — ...	0,890-0,910	90 — de 145 à 175°

Voici la composition de ces divers types :

	Benzène.	Toluènes.	Xylènes.	Homologues supérieurs.
Benzol 90 p. 100.......	84	13	3	
— 50 p. 100.......	43	46	11	
— lourd...........			5	95
Solvent naphta........		5	70	25
— —			35	65

On y trouve comme impuretés : thiophène, sulfure de carbone et un peu de carbures paraffèniques.

Essences et huiles de houille. — Ces dissolvants contiennent, comme les précédents, du benzène et ses homologues, avec de la napthtaline. Ils entrent dans la compositions des vernis ordinaires appelés *vernis métalliques.*

L'essence la plus légère a une densité de 0,928 à 15°. Il en distille à peu près la moitié entre 164° et 180°.

Une essence un peu plus lourde (D_{17} = 0,942) distille comme suit (sur 200 centimètres cubes) :

Degrés.	Cent. cubes.
80-130	84
130-160	48
$>$ 160	20

Il reste une masse solide dans le ballon.

L'huile lourde, de D_{14} = 1,094, passe ainsi :

Degrés.	Cent. cubes.
100-120	11
120-150	40
160-175	36

Ce qui reste dans le ballon est liquide.

Alcool méthylique. — L'alcool méthylique ou *carbinol* CH^3OH est le principal constituant de l'*esprit de bois* ou *méthylène.*

L'alcol méthylique pur est un liquide incolore ; son odeur est empyreumatique et sa saveur brûlante. A la pression ordinaire, il bout entre 65°,6 et 66°,2. Sa densité à 15° est 0,7984.

L'alcool éthylique, l'éther et l'eau le dissolvent en toutes proportions.

On le prépare industriellement par pyrogénation des bois. Plus

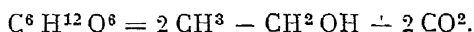
volatil que l'alcool éthylique, il pourrait être employé dans la fabrication des vernis à l'alcool, mais son odeur est un obstacle.

L'alcool méthylique pur titre 99°. Il contient au maximum 0,1 p. 100 d'acétone et ne décolore pas immédiatement une solution étendue de permanganate. Il doit être miscible à l'eau sans opalescence et se mélanger à une solution concentrée de soude sans se colorer.

Le produit commercial est blanc ou légèrement jaunâtre. Il titre 95-99°, bout entre 64° et 67°. Il tient de 1 à 3 p. 100 d'acétone.

Le méthylène est jaune ; son odeur est empyreumatique. Il titre 90-91° et renferme de 15 à 25 p. 100 d'acétone, de l'alcool allylique, de l'acétate de méthyle, des bases pyridiques, etc. A la distillation il passe environ 90 p. 100 entre 60° et 75°.

Alcool éthylique. — C'est le produit constant de la fermentation des sucres. Le dédoublement du glucose donne de l'acide carbonique et de l'alcool :

$$C^6H^{12}O^6 = 2\,CH^3 - CH^2OH + 2\,CO^2.$$

L'alcool éthylique pur bout à 78°,3, à la pression ordinaire ; sa densité à 15° est 0,7945. Liquide incolore, à odeur forte et agréable, à saveur brûlante.

Entièrement miscible à l'eau, les mélanges obtenus ont une densité qui va en augmentant au fur et à mesure que la proportion d'eau s'accroît :

Alcool p. 100 en volume.	D_{15}
100	0,7945
90	0.8345
80	0.8645
70	0.8907
60	0.9141
50	0,9348

On peut suivre la distillation d'un mélange d'eau et d'alcool en lisant la température des vapeurs qui se dirigent vers le réfrigérant. La température diminue avec l'enrichissement en alcool du mélange qui distille :

Températures.	Alcool p. 100 en volume dans le liquide condensé.	Températures.	Alcool p. 100 en volume dans le liquide condensé.
—	—	—	—
98.7	13	83.7	80,0
97.5	28	82.5	82,0
96.2	36	81,2	85,0
95,0	42	80,0	87,0
93,7	50	79,4	89,0
92.5	55	78,7	90,0
91,2	61	78,2	90,5
90,0	66	77,8	91,5
88,7	68	77,5	92,0
87,5	71	72.2	93,0
86.2	76		
85.0	78		

L'usage du tableau suivant permet, ayant un alcool à un titre élevé, de trouver immédiatement le volume d'eau nécessaire à ajouter à l'alcool par l'amener au titre désiré :

Degres.	95°	94°	93°		90°
90....	6,41	5,10	3,80	2,54	»
85....	13,33	11,96	10,59	9,24	6.56
80....	20,95	19,49	18,04	16,61	13,79
75....	29,52	27,97	26,43	24,94	21,89
70....	39,18	37,53	35.89	34,27	31,10
65....	50,22	48,45	46,70	44,96	41,53
60....	63.00	61,10	59,21	57,33	53,65
55....	77.79	75,93	73,88	71,85	67,87
50....	95.89	93,64	91,41	89,19	84,71

Dans la colonne horizontale, se trouvent indiqués les titres de l'alcool employé et dans la colonne verticale les titres à obtenir. Ainsi, ayant un alcool à 92°, si on veut l'amener à 65°, il faudra ajouter, à 100 volumes d'alcool, 44,96 volumes d'eau

C'est au début du XIX^e^ siècle que fut inventé, par E. Adam, le premier appareil à distillation continue. Depuis cette époque, les progrès furent rapides dans l'art de la distillation.

L'alcool payant des droits considérables, on ne peut l'employer dans la fabrication des vernis qu'après lui avoir fait subir l'opération de la *dénaturation* qui rend l'alcool impropre à la consommation et a pour conséquence l'application d'un droit de dégrèvement fort important.

L'alcool dénaturé marque de 95° à 96° B. Une circulaire du 25 juin 1893 définit les conditions dans lesquelles doit se pratiquer la dénaturation. On dénature avec de l'esprit de bois titrant au moins 90° et contenant :

Alcool méthylique	65
Acétone	25
Divers	10

Parmi les produits divers se trouvent de la méthylamine, du phénol et de l'acétate de méthyle.

Pour dénaturer 100 litres d'alcool bon goût, on ajoute de l'esprit de bois, de la benzine et du vert malachite, dans les proportions suivantes :

Esprit de bois	15 litres.
Benzine lourde	0 lit. 500
Vert malachite	1 gramme.

La benzine lourde est une benzine bouillant entre 150° et 200°.

Les fabricants de vernis à l'alcool sont autorisés à utiliser un alcool dénaturé ne contenant pas de vert malachite et dans lequel on remplace la benzine lourde par 2 kilogrammes d'une résine, généralement la gomme-laque.

Cari-Mantrand a soutenu que ce mode de dénaturation ne donnait pas une garantie suffisante à l'État et que, en traitant l'alcool ainsi dénaturé par le chlorure de carbone ou un chlorure alcalin, on pouvait récupérer un alcool propre à la consommation (1).

Chaque pays a d'ailleurs des procédés particuliers de dénaturation qui sont les suivants (2) :

En Allemagne, la régie ne fait que surveiller, la dénaturation étant pratiquée par les intéressés eux-mêmes. Les droits sur l'alcool de consommation varient de 30 à 160 francs par hectolitre, suivant le contingent. L'alcool importé paie 537 fr. 50 en bouteilles et 337 fr. 50 en fûts.

La dénaturation totale se pratique ainsi :

(1) *C. R.*, 1895.
(2) Documents fournis par le ministère du Commerce et du Travail des Etats-Unis (*Bull. Assoc. des Chim. de Sucr. et de Distil.*, octobre 1912).

I. Pour 100 volumes d'alcool : 2 litres d'alcool méthylique + $0^{lit},500$ de pyridine. On peut parfumer à l'essence de lavande ou de romarin.

II. Pour 100 volumes d'alcool : 1 litre d'alcool méthylique + $0^{lit},250$ de pyridine + $0^{lit},250$ d'une solution de cristaux violets d'hexaméthypararosaniline + de 2 à 20 litres de benzol.

La taxe est de 22 fr. 50 par 100 litres d'alcool pur.

L'alcool peut être dénaturé incomplètement et les formules sont très variables.

I. Usages industriels de toutes sortes, y compris les préparations médicales : 5 litres de méthylène ou $0^{lit},500$ de pyridine.

II. Caoutchouc : 20 litres de teinture de gomme-laque (2 parties en poids d'alcool à 90° + 1 partie de gomme-laque). L'alcool supplémentaire paie les droits.

III. Celluloïd et camphre artificiel : 1 kilogramme de camphre ou 2 litres de térébenthine, ou 0^{lit}, 500 de benzol.

IV. Pour l'éther, le sulfovinate et l'aldéhyde, certaines résines, dérivés éthylés, imperméabilisation des tissus : 10 litres d'éther ou 1 litre de térébenthine ou $0^{lit},025$ d'huile animale.

V. Pour le chloroforme, etc. : 300 grammes du produit ou 200 grammes d'iodoforme.

VI. Vinaigre : 6 litres d'acide acétique anhydre pour un hectolitre.

VII. Pour les vernis colorés : $0^{lit},500$ d'essence de térébenthine ou $0^{lit},025$ d'huile animale.

VIII. Pour collections : 1 litre d'alcool méthylique + 1 litre de benzine de pétrole.

IX. Pour savon solide : 1 kilogramme d'huile de ricin + 400 grammes de potasse ou de soude.

Sur certaines classes d'alcool dénaturé où entre l'alcool méthylique, le droit est de 11 fr. 25.

Au Danemark, on dénature en employant les formules allemandes.

Au Brésil, on ne dénature pas l'alcool. On emploie un sous-produit de la fabrication de l'alcool de canne qui ne vaut guère plus de 0 fr. 45 à 0 fr. 50 le litre.

Au Chili, on emploie 10 litres de méthylène, $0^{lit},500$ de benzine

et 25 centimètres cubes d'un colorant rouge spécial et variable, pour le contrôle. L'alcool pour l'eau de Cologne est dénaturé en ajoutant 25 grammes d'essence de bergamote par litre.

La taxe est de 0 fr. 35 par gallon pour l'alcool dénaturé et de 7 francs pour l'alcool bon goût.

L'alcool dénaturé en Colombie a la composition :

Alcool	95,0
Méthylène	4,0
Benzine ou pyridine	1,0

Cet alcool est vendu par une société qui en a le monopole.

C'est également une société qui a le monopole de la vente de l'alcool dénaturé au Pérou. La dénaturation est obtenue en ajoutant de 1 à 5 p. 100 d'un mélange de méthylène et de kérosine.

En Uruguay, c'est le gouvernement qui fournit lui-même l'alcool dénaturé d'après diverses formules.

Au Venezuela, on ajoute à 100 litres d'alcool :

Benzine	2 litres
Formol	0^{kgr},050

Au Salvador, la formule est la suivante :

	Kilos.
Naphtaline	0,200
Méthylène	0,500

Au Mexique, l'alcool n'est pas dénaturé.

A Cuba, la formule se rapproche de celle du Salvador :

	Kilos.
Naphtaline	0,100
Formol	0,100

Dans l'Inde, on a proposé d'utiliser 1 p. 100 d'un mélange à parties égales de pyridine et de bases dérivées du caoutchouc.

Alcool amylique. — L'alcool amylique de fermentation contient surtout de l'alcool isoamylique.

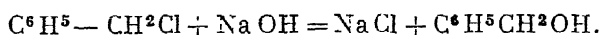
Son odeur est forte ; sa densité à 0° est 0,8248 ; son point d'ébullition, 131°.

C'est un alcool dont le pouvoir dissolvant est remarquable. Nous avons vu qu'il pouvait dissoudre complètement certaines résines demi-dures. M. Livache a essayé d'utiliser cette propriété pour créer un nouveau procédé de fabrication des vernis gras.

Les solutions de certaines résines dans l'alcool amylique constituent des vernis à l'alcool à séchage lent.

Alcool benzylique. — Liquide incolore, de densité 1,062 bouillant à 206°, peu soluble dans l'eau, mais se mélangeant à l'alcool, à l'acétone et à l'éther.

La fabrication industrielle de cet alcool, dont il a été fait grand usage pendant la guerre comme solvant et plastifiant des acétates de cellulose, se pratique en partant du chlorure de benzyle, obtenu lui-même par l'action du chlore gazeux sur le toluène bouillant. La saponification sodique, à l'autoclave, donne l'alcool benzylique:

$$C^6H^5 - CH^2Cl + NaOH = NaCl + C^6H^5CH^2OH.$$

Il existe d'autres méthodes pour préparer cet alcool.

Une méthode donnant de bons rendements est celle de Meyer. On fait bouillir de l'aldéhyde benzylique avec une solution de potasse (aldéhyde 100, potasse 90, eau 60). Quand on a obtenu une émulsion, on arrête l'ébullition et laisse reposer douze heures. Il cristallise du benzoate qu'on retire. Après addition d'eau, la solution est épuisée par l'éther. En distillant l'éther, il reste de l'alcool benzylique.

Éther ordinaire. — Éther sulfurique, ou oxyde d'éthyle, obtenu en faisant bouillir :

Alcool à 90°	50 parties.
Acide sulfurique concentré	90 —

Liquide incolore, à odeur forte et caractéristique. $D_{13} = 0,723$. Point d'ébullition 34°,9.

Se mélange à l'alcool en toutes proportions.

Acétate d'amyle. — Éther acétique de l'alcool amylique.

Son odeur agréable le fait employer pour parfumer certains vernis. La densité varie de 0,8760 à 0,8835. Cahours a donné 125° comme point d'ébullition et Hopp 138°,5. Nous avons vu qu'il pouvait dissoudre un certain nombre de résines.

Il est peu soluble dans l'eau, mais il est soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'indice de saponification du produit pur est 431. Dans le produit commercial, on trouve plus ou moins d'alcool amylique.

On considère comme bon un produit dont la réaction est neutre et la densité comprise entre 0,872 et 0,876. Les 9/10 doivent distiller entre 137° et 141°.

Acétone. — On le recueille dans la distillation sèche du bois. $CH^3 - CO - CH^3$. Odeur forte, particulière. Liquide bouillant à 56°,5, de $D_{18} = 0,792$.

L'eau, l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions.

Si la dissolution dans l'eau de l'acétone donne un liquide trouble, c'est que l'acétone contient des substances goudronneuses. Si l'addition d'éther de pétrole provoque la chute de quelques gouttelettes, c'est que l'acétone renferme de l'eau. L'acétone ne doit pas décolorer une solution étendue de permanganate de potasse.

Quand l'acétone est acide au tournesol, on peut déterminer son acidité par titrage à la soude $N/_{10}$, en présence de phénolphtaléine.

On peut aussi rechercher la présence de l'aldéhyde en prenant 10 centimètres cubes d'acétone, 10 centimètres cubes d'eau et en ajoutant 2 centimètres cubes de la solution suivante :

Nitrate d'argent	3	cent. cubes.
Soude	3	—
Ammoniaque D = 0,9	20	—
Eau	100	—

On laisse un quart d'heure dans l'obscurité, puis on regarde s'il y a eu réduction.

Chloroforme. — Le chloroforme s'obtient par l'action du chlorure de chaux sur l'alcool éthylique. $CHCl^3$. $D_0 = 1,5263$; point d'ébullition 61°,2.

Liquide incolore, à odeur forte et pénétrante.

Insoluble dans l'eau, mais est miscible à l'éther et à l'alcool.

Tétrachlorure de carbone. — Le tétrachlorure de carbone, CCl^4, est un liquide bouillant à 76°; $D_{20} = 1,599$.

Roy a proposé de substituer le tétrachlorure de carbone à l'essence de térébenthine, sous prétexte que son action dissolvante était très marquée. Par la suite, on a même précisé en ajoutant : « Quelques copals difficilement solubles dans l'essence de térébenthine se dissolvent facilement dans le tétrachlorure de carbone chaud (1) ». Or, si le tétrachlorure de carbone peut dissoudre le mastic et la dammar, il ne peut dissoudre aucun autre copal. On constate même très souvent que le tétrachlorure de carbone est

(1) Emploi du tétrachlorure de carbone pour la fabrication des vernis (*Rev. scient.*, I, 1909, p. 404).

plutôt un moins bon dissolvant que l'essence de térébenthine, ainsi que le montre le tableau suivant, résumant quelques insolubles que nous avons déterminés :

	Insoluble p. 100 dans l'essence.	Insoluble p. 100 dans le tétrachlorure.
Madagascar	60.3	85,0
Congo	68,2	69,1
Angola rouge	77,0	77,7
Benguela	68.8	74.0
Kauri	77,5	81,1
Sandaraque	73,6	79,0
Succin	83,1	88,5

Sulfure de carbone. — Préparé en chauffant dans des cornues un mélange de soufre et de charbon : $C + S^2 = CS^2$.

On peut provoquer cette réaction économiquement par l'emploi du four électrique (1).

Liquide incolore, d'odeur désagréable, dont les vapeurs s'enflamment facilement.

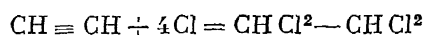
C'est un excellent dissolvant du caoutchouc, surtout quand il est additionné de 5 p. 100 d'alcool.

D_{15}	1,271
Point d'ébullition	46°,6

Dissolvants chlorés. — La série des dérivés chlorés de l'éthane et de l'éthylène constitue une suite de solvants préparés industriellement et dont certaines industries font un large usage, en raison de leurs qualités spéciales, car ils sont incombustibles, inexplosibles et ininflammables. Voici ces dissolvants (2) :

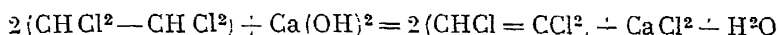
		Point d'ébullition.	Poids spécifique.
Dichlorure d'éthylène	$C^2H^2Cl^2$	55°	1,25
Trichlorure —	C^2HCl^3	88°	1,47
Tétrachlorure d'éthane	$C^2H^2Cl^4$	147°	1.60
Perchlorure d'éthylène	C^2Cl^4	121°	1,62
Pentachlorure d'éthane	C^2HCl^5	159°	1,70

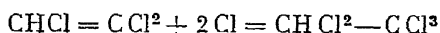
Le *tétrachloréthane* $C^2H^2Cl^4$ est obtenu par l'action du chlore sur l'acétylène, en présence de pentachlorure d'antimoine :

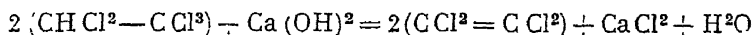
$$CH \equiv CH + 4Cl = CHCl^2 - CHCl^2$$

(1) TAYLOR, D. R. P., 1901, 1902, 1903.
(2) Nouveaux dissolvants chlorés (*Brochure de la Société commerciale du carbure*).

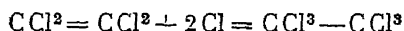
Le chlorure d'antimoine est saturé d'acétylène, puis on fait arriver un courant de chlore (1).

Le *trichlorure d'éthylène*, C^2HCl^3, résulte de l'action de la chaux hydratée sur le tétrachloréthane :

$$2(CHCl^2-CHCl^2)+Ca(OH)^2=2(CHCl=CCl^2)+CaCl^2+H^2O$$

Le *pentachloréthane* C^2HCl^5 provient du traitement du corps précédent par le chlore :

$$CHCl=CCl^2+2Cl=CHCl^2-CCl^3$$

Le *perchlorure d'éthylène*, C^2Cl^4, s'obtient par l'action de la chaux hydratée sur le pentachloréthane (2) :

$$2(CHCl^2-CCl^3)+Ca(OH)^2=2(CCl^2=CCl^2)+CaCl^2+H^2O$$

L'*hexachloréthane*, C^2Cl^6, est obtenu par l'action du chlore sur le corps précédent :

$$CCl^2=CCl^2+2Cl=CCl^3-CCl^3$$

Brochet a montré, dans le tableau suivant, comment marchaient ces fabrications, en donnant la proportion d'acétylène nécessaire par 100 parties de produit obtenu, la teneur pour 100 en chlore et la quantité de chlore éliminée et rejetée sous forme de chlorure de calcium pendant la durée de la fabrication (3) :

	Chlore		
	du produit p. 100.	retiré p. 100.	Acétylene p. 100.
Tétrachloréthane	73.20		26,80
Trichlorure d'éthylène	80,90	27.00	19.80
Pentachloréthane	87.70	17.50	12.80
Perchlorure d'éthylène	85.50	42.80	15.70
Hexachloréthane	89.80	30,00	11.00

Les dissolvants chlorés ont été étudiés par L. Govingscopes qui a fait les déterminations ci-dessous (4) :

(1) Brevet français 346 562, 1904 (*Consortium für electroch. Ind.*).
(2) Brevet français 381 430, 1907 (*Consortium für electroch. Ind.*).
(3) Les applications du chlore électrolytique (*Rev. de Chim. ind.*, janvier 1909).
(4) Propriétés de quelques chlorures de carbone et leur emploi en analyse chimique (*The Analyst*, 1914, p. 20).

	Point d'ébullition.	Point de congélation.	Densité à 25°	Coefficient de dilatation.
	Degrés.	Degrés.		
Tétrachlorure de carbone....	7.67		1.5835	0.001227
Dichlorure d'éthylène........	48.8		1.3328	0.00136
— —	59.8		1.3545	0.00127
Trichlorure d'éthylène... ...	87,5	—73	1.4542	0.001193
Tétrachlorure d'éthylène.....	121	—19	1.6080	0.001078
Tétrachlorure d'éthane......	147,2	—36	1.5881	0.000998
Pentachlorure d'éthane.	159,1	—22	1,6712	0,000909

	Chaleur de vaporisation.	Indice de réfraction.	Viscosité à 25°.	Chaleur spécifique
Tétrachlorure de carbone.		1.464 (à 15°)		
Dichlorure d'éthylène....	6,930		0,437	
— —	7.268		0.510	
Trichlorure d'éthylène...	7.436	1,479 (à 17°)	0.615	0.223
Tétrachlorure d'éthylène.	8,554		0,940	0.216
Tétrachlorure d'éthane...	9,134	1.495 (à 17°)	1,808	0.268
Pentachlorure d'éthane...	8,829		2,432	0.266

L'action sur les métaux est examinée en employant des lames que l'on fait bouillir avec le dissolvant pendant toute une journée. Si on ne constate aucune attaque, on ajoute un peu d'eau et on recommence l'opération.

	$C^2H^2Cl^4$	C^2HCl^5	$C^2H^2Cl^2$	C^2HCl^3	C^2Cl^4
Cuivre.....	Attaqué avec produit sec.	Attaqué avec produit sec.	Rien. Légère attaque en présence d'eau.	Rien. Légère attaque en présence d'eau.	Légère attaque.
Argent.. ..	Se recouvre de chlorure.	Se recouvre chlorure.	Se recouvre légèrement de chlorure.	Légèrement attaqué.	Se recouvre de chlorure.
Aluminium.	Action énergique.	Violente réaction.	Rien.	Rien. Légère attaque en présence d'eau.	Rien. Légère attaque en présence d'eau.
Etain......	Le métal ternit.	Attaque.	Rien.	Légère attaque.	Légère attaque.

	$C^2H^2Cl^4$	C^2HCl^5	$C^2H^2Cl^2$	C^2HCl^3	C^2Cl^4
Fer.	Rien. Attaque en présence d'eau.	Rien. Attaque n présence d'eau.	Rien. Attaque en présence d'eau.	Rien. Attaque en présence d'eau.	Attaque.
Nickel.	Rien. Attaque en présence d'eau.	Attaque.	Rien.	Rien. Légère attaque en présence d'eau.	Rien. Légere attaque en présence d'eau.

Les dissolvants chlorés dissolvent l'ammoniaque, légèrement les acides chlorhydrique et azotique, mais ne dissolvent ni le phosphore blanc ni le phosphore rouge.

La fleur de soufre ne se dissout pas dans les chlorures d'éthylène qui dissolvent à chaud une assez grande quantité de soufre fondu, cristallisant par refroidissement.

L'acide sulfurique attaque très légèrement les dissolvants chlorés.

Voici comment se comportent quelques résines (Govinscopes) :

	$C^2H^2Cl^4$	C^2HCl^5	$C^2H^2Cl^2$	C^2HCl^3	C^2Cl^4
Colophane............	T.S.	T.S.	S.	S.	L.S.
Copal (?).............	S.	L.S.	I.	S.	S.
Bitume...............	T.S.	S.	S.	T.S.	T.S.
Dammar.............	T.S.	S.	T.S.	T.S.	T.S.
Sandaraque...........	S.	L.S.	L.S.	L.S.	L.S.
Kauri................	T.S.	L.S.	L.S.	L.S.	L.S.
Mastic...............	T.S.	T.S.	T.S.	T.S.	T.S.
Sang-dragon..........	L.S.	L.S.	L.S.	T.L.S.	T.L.S.
Baume du Canada.....	E.S.	T.S.	E.S.	E.S.	E.S.

T.L.S = très légèrement soluble, environ 0.1 p. 100.
L.S = — — — 1,0 —
S = — jusqu'à 7,0 —
T.S = très soluble — 20,0 —
E.S = extrêmement soluble, au-dessus de 20,0 —
I = insoluble.

Nous retrouvons encore dans ce tableau le mot *copal* et nous savons que ce terme générique ne permet pas de conclure que *tous* les copals sont solubles dans les dissolvants indiqués. Nous l'avons d'ailleurs montré plus haut à propos des résines dures qui ne se dissolvent dans aucun des solvants cités.

L'hexachloréthane, corps solide, a été recommandé surtout comme substitut du camphre. Voici ses propriétés :

Point d'ébullition .... 185°5
Densité à 25° 2,012

*
* *

Caractères de quelques solvants pour vernis (1) :

	D_{15}	Température d'ébullition.	Pouvoir rotatoire tube de 10 cent.	Solubilité dans l'aniline.	Action de l'acide nitrique fumant.
	—	— Degrés.	—	—	—
Essence de térébenthine	0,855-0,880	155-175	Actif de —40 à + 77°	Complète trouble à 14-22°	Complètement attaquée.
Huile de pin...	0,862-0,872	155-180	Actif de + 14 à + 22°	Complète	Complètement attaquée.
Huiles minérales légères	0,750-0,820	120-200	Inactif	Incomplète trouble à 55-70°	Inattaquées.
Huiles de goudron	0,860-0,900	80-145	Inactif	Complète	Attaquées avec formation de dérivés nitrés.
Huiles de résine.	0,850-0,950	120-200	Acif	Complète	Presque complètement attaquées.
Huile de camphre.......	0.870-0,940	170-180	Actif	Complète	Complètement attaquée.
Huiles de schiste.........	0,720-0,800	120-200	Inactif	Incomplète trouble vers 50°	Partiellement attaquées.

(1) VILLAVECHIA, Analyse, t. II.

DEUXIÈME PARTIE

VERNIS GRAS

CHAPITRE PREMIER

FABRICATION DES VERNIS GRAS

Nettoyage et choix des gommes. — Nous avons vu que la plupart des gommes à vernis sont d'origine fossile. Elles sont plus ou moins propres, selon le soin apporté par les indigènes au moment de la récolte.

Quand le commerce des gommes n'avait que peu d'importance, les fabricants de vernis procédaient eux-mêmes au nettoyage des lots qu'ils recevaient.

Ce nettoyage se pratiquait à l'aide d'une solution de carbonate de soude caustique à 5 p. 100, quand les morceaux étaient très sales et croûteux. Les morceaux à nettoyer étaient placés dans des cuves en bois ou dans des paniers et on les agitait au sein de la solution. Les croûtes attaquées, contenant la plus grande partie des impuretés, étaient enlevées à l'aide d'un laveur à brosses représenté figure 10.

Les gommes débarrassées de leur croûte étaient ensuite lavées à l'eau, d'une façon parfaite, la dernière eau de lavage ne devant

plus tenir d'alcali. L'opération était terminée par séchage à l'air ou à l'étuve.

Les gommes moins sales étaient nettoyées par simple grattage à la main.

Ces opérations ne se pratiquent plus dans les fabriques de vernis. Elle se font maintenant chez les importateurs de gommes et elles tendent même à se pratiquer dans les pays de production.

Le nettoyage à la main, permettant de rendre les morceaux

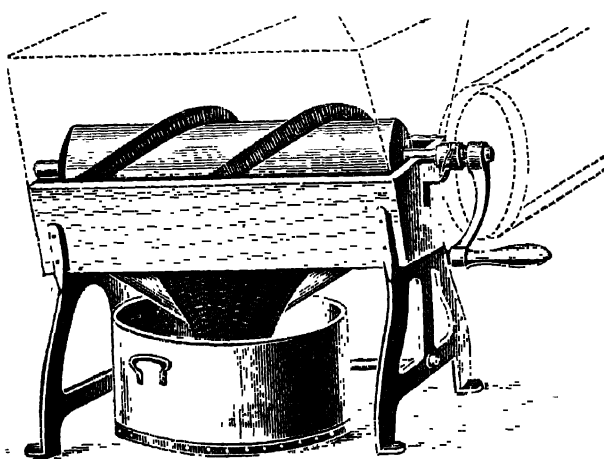



Fig. 10. — Machine à nettoyer les gommes.

nets, est une opération longue et qui ne peut se faire que sur des morceaux de dimensions assez fortes (fig. 11).

Pour certaines variétés de résines on opère mécaniquement, à l'aide de machines avec brosses et tamis. De sorte qu'on pratique, en même temps, le nettoyage et la classification par grosseur (fig. 12).

Quand les opérations de nettoyage sont terminées, on procède à la classification par nuance et par grosseur. Les ouvriers mettent les gommes dans des tamis placés au-dessus d'un récipient qui reçoit les poussières et les menus morceaux et versent lesgommes classées dans des paniers (fig. 13).

L'emballage pour expédition se fait dans des caisses ou dans des paniers (fig. 14).

Les fabricants reçoivent donc maintenant des lots bien homo-
es.

Jadis il était loin d'en être ainsi. On a pu voir que les points de

Fig. 11. — Nettoyage à la main.

fusion des différentes résines étaient parfois très éloignés les uns des autres, l'écart pouvant dépasser 200 degrés. Or, l'opération de la fusion est bien plus difficile si les gommes fondues ont des points de fusion très différents et elle ne peut même se pratiquer qu'en prenant certaines précautions. C'est pourquoi Tripier-Devaux classait au préalable les gommes en les essayant avec une barre de fer chauffée sur le rouge : les variétés dures fondent difficilement, les variétés demi-dures facilement et les variétés tendres grillent. La dureté d'une gomme était encore appréciée par le ramollissement plus ou moins grand qu'elle prenait quand on la traitait pendant quelque temps par une solution de potasse caustique à 1 p. 100, portée à l'ébullition.

Fig. 12. — Nettoyage mécanique.

L'opération de la fusion doit se faire avec des morceaux aussi semblables que possible comme dimensions. Le concassage peut se pratiquer à la main, en employant un marteau de forme spéciale.

L'opération est généralement faite par des femmes qui font, en même temps, la classification par nuances.

Fig. 13. — Classement des gommes.

On peut éviter cette opération manuelle assez longue en faisant

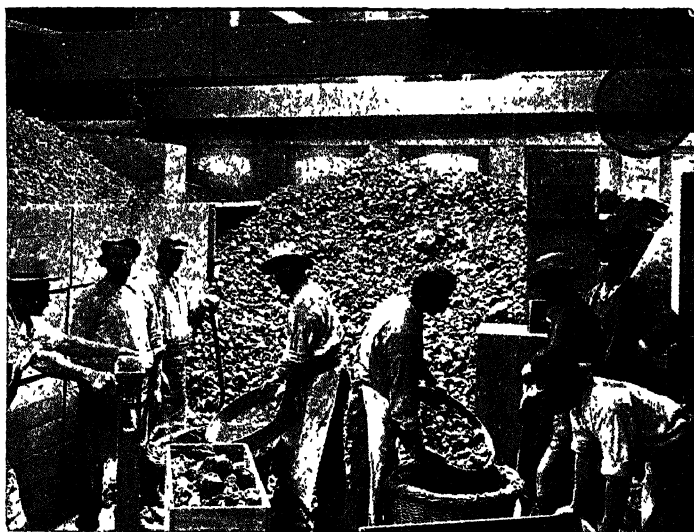



Fig. 14. — Emballage des gommes.

usage de machines composées de deux cylindres garnis de pignons à dents. Les cylindres tournent en sens contraire et la gomme est

placée dans une trémie surmontant les cylindres. La grosseur des morceaux est déterminée par l'écartement des cylindres (fig. 15).

Nous avons employé cette machine qui donne de très bons résultats avec un grand rendement et très peu de poussière.

Le choix des gommes varie avec un grand nombre de facteurs. Il est certain que les gommes les plus dures, donnant les vernis

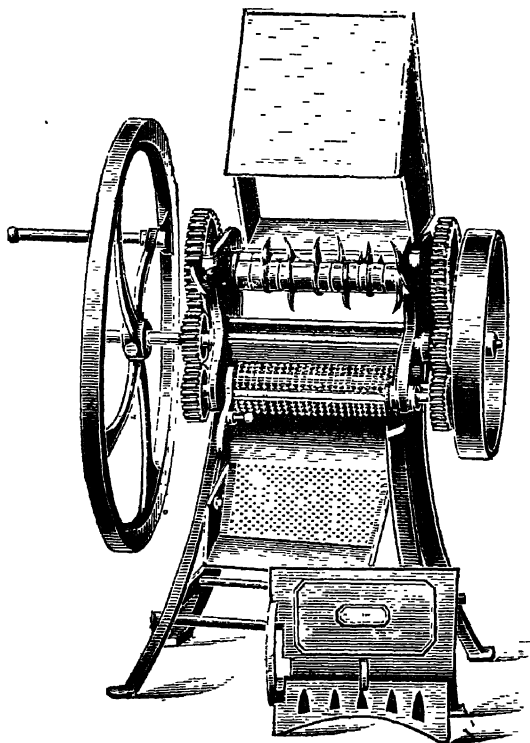



Fig. 15. — Machine à concasser les gommes.

les plus résistants, ne sont utilisées que dans la fabrication des beaux vernis pour l'extérieur. La facilité avec laquelle certaines variétés sont rendues solubles par fusion a été, en grande partie, la cause de leur emploi généralisé : c'est ce qui est arrivé pour la kauri. Les qualités particulières exigées pour un type défini de vernis conduisent à l'emploi de telle gomme de préférence à telle autre. Enfin, les prix, et la facilité de se procurer certains types sont encore des facteurs entrant en ligne de compte. Si on joint à cela la préférence particulière de chaque fabricant, on comprend pourquoi le commerce vend un grand nombre de variétés.

Solubilisation avec perte de poids. — Nous avons vu que les résines dures et un grand nombre de résines demi-dures étaient plus ou moins insolubles dans la plupart des dissolvants.

La première opération, dans la fabrication d'un vernis gras, consiste donc à rendre *soluble* la gomme employée.

Pendant fort longtemps on n'a connu qu'un seul procédé pour arriver à ce résultat : l'emploi de la chaleur.

La *cuisson* ou *pyrogénation* des gommes est encore, à l'heure actuelle, le procédé le plus employé.

C'est une opération difficile à conduire, demandant une grande pratique et un ouvrier habile, car chaque variété de résine exige une marche spéciale, aussi bien pour la conduite du feu que pour la façon de modifier la résine naturelle, comme nous le verrons plus loin.

Swarz le premier a étudié systématiquement l'action de la chaleur sur les gommes. Le copal ayant servi à ses études n'est pas défini.

En traitant ce copal par l'éther, Swarz a obtenu un insoluble de 66 p. 100 auquel il a donné le nom de *copal gonflé*, l'action de l'éther gonflant le produit naturel. Quand on chauffe le copal gonflé il devient soluble, c'est le *copal soluble*. L'action de la chaleur sur le copal brut donne également un produit soluble : le *pyrocopal*. La solution chloroformique de pyrocopal précipite par l'alcool, sous forme de masse gélatineuse à laquelle Swarz a donné le nom de *pyrocopal gonflé*. Mais il reste une partie de pyrocopal en solution : c'est le *pyrocopal soluble*.

Swarz a dosé le carbone dans ces divers produits ; les plus riches en carbone sont ceux qui ont été chauffés :

	P. 100
Copal naturel....	78,72
— soluble.....	78.00
— gonflé......	79,95
Pyrocopal soluble.	81,02
— gonflé .	83,01
Pyrocopal .	83,63

C'est Violette qui a déterminé nettement les conditions dans lesquelles devait être fondu un copal pour être rendu soluble. D'après cet auteur on pouvait admettre (1) :

(1) Guide pratique de la fabrication des vernis, p. 318.

	Fusion.	Distillation.
	Degrés.	Degrés.
Copal dur........	340	360
— demi-dur..........................	180	230

Quand le copal a été fondu il n'est pas soluble. Au fur et à mesure qu'on le distille. il perd de son poids et devient de plus en plus soluble. Violette a soigneusement noté les pertes de poids et la nature du produit restant :

Poids du copal avant la distillation.	Poids du copal après la distillation.	Perte du copal pour 100.	Quantité d'huile recueillie.	Solubilité dans l'essence de térébenthine du copal distillé.
100	97	3	3	Insoluble
100	91	9	8,5	—
100	89,5	10.5	10,2	—
100	84	16	15,7	—
100	80	20	19	un peu soluble
100	78	22	21,3	plus soluble
100	75	25	24.5	très soluble
100	72	28	27,1	—
100	70	30	29	—
100	68	32	31	—

Dans l'étude sur les vernis publiée par M. Tixier dans le *Moniteur scientifique*, en 1906 (p. 726), se trouve une tout autre affirmation. M. Tixier prétend que les pertes par fusion sont comprises entre 5 et 10 p. 100. Pour essayer d'éclaircir cette question, nous avons fondu, dans un petit matras, un poids connu de différentes résines, en nous arrêtant au moment où l'adjonction d'huile peut se faire et en pesant ensuite la résine restant dans le matras. Voici les chiffres que nous avons obtenus et ceux donnés par M. Tixier, qui sont d'ailleurs en dehors des limites qu'il a indiquées :

		D'après M. Tixier.
	P. 100.	P. 100
Madagascar	19	10
Kauri...............................	21	20 (?)
Benguela	12	6.5
Congo	20	?

C'est donc bien Violette qui est le plus près de la vérité *industrielle.* De plus, nous considérons comme trop faibles les pertes que nous indiquons. En effet, en pratique, l'opération se faisant

dans de gros matras, avec violent tirage, nous sommes convaincu que les pertes sont supérieures. L'erreur de Violette est d'avoir généralisé, de n'avoir pas appelé l'attention sur la nature du copal qu'il employait et qui était, evidemment, un copal dur, Mais nous avons vu que bien des auteurs modernes ont commis la même faute.

Il est certain que la perte varie d'une résine à l'autre, selon le mode opératoire employé et nous en aurons un exemple très net en examinant plus loin un brevet pris dans le but de diminuer la perte pendant la fusion.

Remarquons encore que Violette a signalé qu'un copal n'ayant perdu que 10 p. 100 de son poids, bien qu'insoluble dans l'essence de térébenthine, était soluble dans l'essence grasse, ce qui avait conduit Violette à admettre que l'emploi de l'essence grasse pourrait constituer un perfectionnement dans l'industrie des vernis, à condition que l'on puisse préparer économiquement cette essence.

La pyrogénation des résines se fait dans des appareils appelés *matras*. Jadis, la pyrogénation était pratiquée jusqu'à deux fois; c'est pourquoi on disait fréquemment *copal à un feu* et *copal à deux feux*.

Les matras ont des formes extérieures très différentes et des dimensions variables. Pendant longtemps, on a utilisé en France de tout petits matras et, en Angleterre, des matras de bien plus grandes dimensions.

Ces matras sont parfois tout en cuivre et composés d'un fond se prolongeant par une hausse. Un matras tout en cuivre est lourd et coûteux ; les vernis fabriqués dans ces matras sont plus colorés par suite de l'attaque du cuivre par les vapeurs acides qui se dégagent pendant la pyrogénation. C'est pourquoi on les remplace avantageusement par des matras dont le fond seul est en cuivre et la hausse en tôle ; la hauteur de la hausse est très grande comparativement à celle du fond. Cette précaution est prise parce que, pendant la fusion, la gomme monte beaucoup. La hausse est rivée au fond ; une cornière, placée à la partie supérieure du fond, permet de maintenir celui-ci dans le foyer. Enfin, un chapeau mobile, relié à une cheminée, permet d'entraîner les vapeurs qui se dégagent pendant la fusion. La figure 16 représente un matras

avec son chapeau, matras de petites dimensions, construit par la maison Bréhier. Les deux tiges représentées sur la figure permettent de retirer facilement le matras du feu.

Dans les matras de plus grandes dimensions, les tiges sont remplacées par des oreilles que viennent prendre deux fourches placées à l'extrémité d'une flèche mobile fixée elle-même sur un chariot à trois roues. A l'aide de ce chariot on amène facilement le matras sur le feu et on peut régler la place du fond dans le

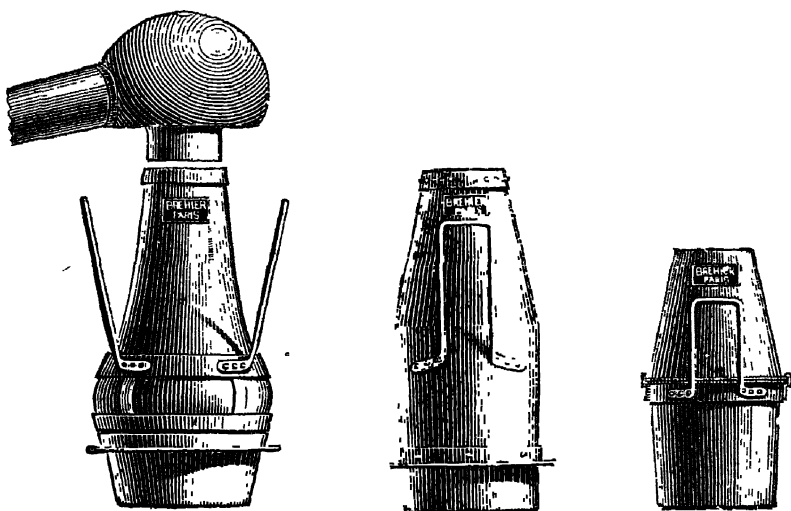



Fig. 16, 17 et 18. — Matras à fusion.

foyer. L'opération terminée, on retire aisément le matras contenant la gomme fondue additionnée d'huile.

Les figures 17 et 18 représentent deux autres formes de matras. On a construit des matras en ferro-nickel qui ont, paraît-il, donné de très bons résultats, à tous les points de vue, mais dont le prix de revient est élevé. Les matras tout en tôle ne conviennent que dans des cas particuliers.

Pour avoir des vernis très pâles, on peut étamer intérieurement les matras : nous avons essayé le nickelage, qui réussit très bien, mais dure peu et coûte cher. Swarz avait même employé des matras argentés.

La pyrogénation se conduit de la façon suivante. La gomme choisie est pesée et versée dans le matras. Le feu est réglé d'après la nature de la gomme, car certaines variétés demandent un feu

très vif, ont, en quelque sorte, besoin d'être saisies très rapidement, tandis que d'autres variétés doivent être pyrogénées d'une façon modérée. Le matras étant sur le feu, la gomme fond peu à peu. On la remue de temps à autre avec une spatule fixée à l'extrémité d'une longue tige. Quand il commence à se dégager des vapeurs on abaisse le chapeau et, par un regard ménagé dans le chapeau, on introduit la spatule. La cuisson est continuée jusqu'au moment où la gomme est devenue soluble. Pour se rendre compte de la marche de l'opération, l'ouvrier sort rapidement sa spatule et examine comment coule la gomme fondue, et grâce à son expérience il arrive à déterminer le moment où la pyrogénation a été suffisamment poussée.

Quand la cuisson a été mal conduite, l'opération est manquée. Ainsi, avec une gomme insuffisamment pyrogénée, la dissolution dans l'huile se fait d'une façon incomplète et la solution est opaque. Quand cet accident est constaté on dit que la gomme fait *galette*. Le même accident a lieu avec une gomme mal cuite à laquelle on veut faire prendre beaucoup d'huile.

Nous avons dit plus haut que certaines résines demandaient un feu très vif. Si le feu n'est pas assez vif, la gomme donne, au lieu d'un liquide net, une masse molle : on dit qu'elle fait *perruque*. Il faut alors un feu très vif pour remédier à l'accident.

Comme on le voit, cette opération de la fusion est difficile à conduire et l'on rencontre des cuiseurs de gommes d'habileté bien différente.

Pour Riban, cette opération est une dépolymérisation des corps complexes que sont les résines. Nous pensons qu'il se produit en même temps certaines combinaisons et nous reviendrons plus loin sur cette question.

Les produits qui se dégagent pendant la pyrogénation des résines sont fort divers. Il y a des gaz : acide carbonique, oxyde de carbone, hydrogène; de l'eau et des huiles que l'on peut condenser et recueillir. On leur a donné le nom d'*huiles de copal*.

Gouillon a recommandé un dispositif proposé par M. Blanquier, pour recueillir ces huiles de copal (1). Ce dispositif consiste en un réservoir en deux parties. La partie inférieure est un réservoir

(1) Traité méthodique de la fabrication des vernis, p. 159.

ordinaire, surmonté d'un réservoir réfrigérant contenant trois lentilles où se condensent les huiles qui tombent dans le réservoir inférieur.

Nous avons monté ce dispositif, qui paraît pratique, mais nous avons été obligés de l'abondonner, car il coupe le tirage à un tel point que l'opération de la fusion devient à peu près impossible.

L'odeur de ces huiles est forte, leur coloration et leur consistance

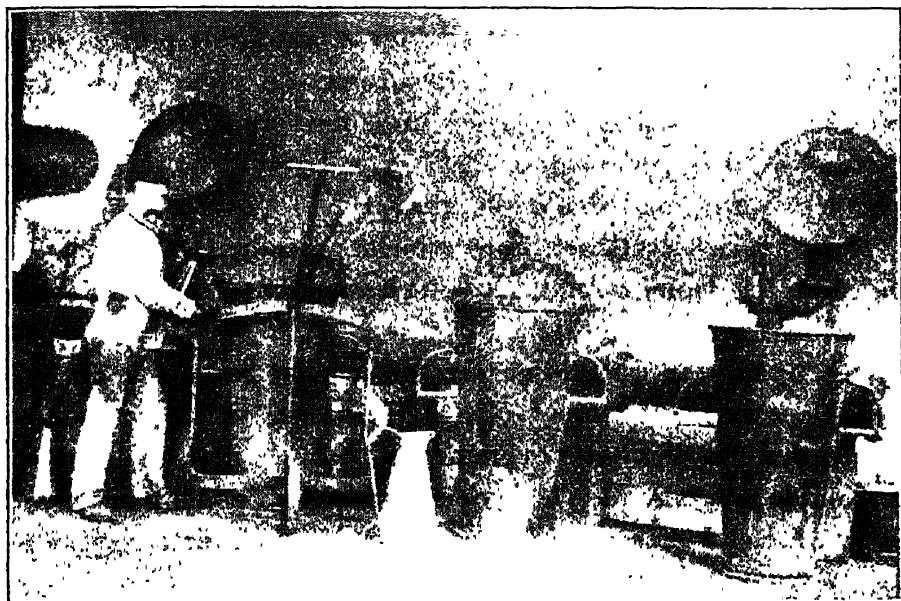



Fig. 19. — Ouvrier cuisant les gommes (1).

variables avec la nature des gommes qui leur ont donné naissance et la façon dont la pyrogénation a été conduite.

Il y a fort longtemps que Scheller a donné les premiers renseignements sur des huiles provenant d'un copal d'Afrique (?). L'huile brute était traitée par la soude caustique, puis déshydratée au chlorure de calcium. La distillation de l'huile purifiée commence à 160°. Dans la portion qui passe entre 160° et 165° se trouve une matière oxygénée qu'on élimine par séjour sur la potasse en morceaux ; il reste une huile incolore, de formule $C^{10}H^{16}$ et dont la densité à 10° est 0,951. Cette huile dissout le soufre et le caoutchouc ; elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans

(1) Photographie prise par l'auteur.

l'eau. Son odeur n'est pas désagréable, mais sa saveur est repoussante.

Entre 215° et 260° il passe un mélange de corps oxygénés (1). Rennie a étudié les huiles fournies par la kauri. en distillant la résine dans un vase en cuivre, en présence d'un courant de vapeur d'eau. Quand le produit condensé est demi-solide, la distillation est arrêtée. Dans ces conditions, 5^{kgr},595 de kauri ont donné 750 centimètres cubes d'huile et d'eau. L'huile séparée est distillée : une grande partie passe entre 156° et 160° et une faible portion entre 160° et 189°. Il reste un résidu visqueux. La première portion, rectifiée sur le sodium, donne une huile incolore, à odeur d'essence de térébenthine, de formule $C^{10}H^{16}$ et de $D_8 = 0{,}863$. La seconde partie paraît contenir des polymères (2).

Nous avons distillé une huile recueillie pendant la fabrication de vernis à la kauri ordinaire et voici les caractères que nous avons reconnus à cette huile (3) :

« En opérant la distillation sur 750 centimètres cubes, au bain de sable, avec une colonne Le Bel et Henninger, voici la marche de l'opération : la distillation commence à 93-94°, il passe de l'eau et un liquide non miscible ; la température s'élève peu à peu jusqu'à 98° au fur et à mesure que la quantité d'eau distillée augmente. En continuant la distillation à feu nu il n'a pas été possible de dépasser cette température de 98°. Il reste dans le ballon une masse pâteuse et noirâtre dans laquelle la grenaille d'étain fond, ce qui indique une température bien supérieure à 200 degrés.

« En séparant le liquide distillé en deux parties, on constate que la partie aqueuse donne, après une nouvelle distillation, une eau opalescente à réaction acide, et un peu d'un liquide très odorant.

« Si l'on opère un distillation fractionnée sur la partie non miscible provenant de la première distillation, on peut recueillir toute une série de liquides qui commencent à passer à 95°. Les points de distillation et les caractères se trouvent résumés ci-dessous :

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, 1860, p. 399.
(2) *Journal de pharmacie et de chimie*, 1881, t. 4, p. 48.
(3) Manuel du fabricant de vernis, 1902, p. 156.

95 — 100..........	3 cc.	Liquide assez coloré, sent l'acétone.
100 — 140..........	5 cc.	Liquide assez coloré, odeur forte.
145 — 155..........	35 cc.	Liquide peu coloré, faible odeur acétonique.
155 — 165..........	30 cc.	Faible coloration, odeur du produit initial.
165 — 170..........	30 cc.	
170 — 175..........	25 cc.	
175 — 177..........	20 cc.	Liquide coloré, odeur du produit initial.

« En faisant une étude complète de ces huiles de condensation, nous sommes persuadé qu'on arriverait à en tirer un parti autrement avantageux que celui qu'on en tire en ce moment. »

Schmœlling a émis, par la suite, la même opinion que nous, en poursuivant l'étude des huiles de copal (1).

Cet auteur a d'abord fait remarquer que les diverses résines donnaient des huiles différentes. L'huile de kauri qu'il a étudiée était jaune clair, bien liquide, de $D_{15} = 0,8677$. L'huile de manille était rose, passant rapidement au rouge, de $D_{15} = 0,9069$.

Le benzène, l'alcool amylique, le tétrachlorure de carbone et l'essence de térébenthine dissolvent ces deux huiles.

L'huile de kauri ne se dissout que dans un grand excès d'alcool et d'éther, tandis que l'huile de manille est très soluble dans ces solvants ; mais les solutions d'huile de manille sont précipitées par l'éther de pétrole.

Les caractères de ces deux huiles sont les suivants :

	Huile de kauri.	Huile de manille.
Indice d'acidité..........	3	28,3
— de saponification..........	4,9	45,7
— d'éthérification..........	1,9	17,4
— d'iode..........	288.9	230.4

Les produits de la distillation fractionnée donnent de l'argent métallique avec le réactif de Tollens ; il y a donc des aldéhydes.

M. Tixier a donné également des renseignements sur les huiles de copals (2).

(1) *Journal de pharmacie et de chimie*, 1906, t. I, p. 69. Traduction du mémoire dans *Moniteur scientifique* 1907, p. 641. Mémoire original dans *Chem. Zeitg.*, 1905, p. 955.
(2) Essais sur les vernis (*Mon. scient.*, 1904, p. 420).

Après les eaux acides, les produits cétoniques et les essences, les huiles qui passent sont ou hydrocarbonées ou oxygénées. Les premières sont plus légères, plus fluides et plus volatiles que les secondes. Les huiles oxygénées sont assez siccatives et dissolvent les copals, tandis que les huiles hydrocarbonées ne dissolvent pas les copals, ne sont pas siccatives et non siccativées par addition de siccatifs. Les huiles hydrocarbonées sont entraînées par la vapeur d'eau et distillent sans décomposition à la pression ordinaire. Les huiles oxygénées ne sont pas entraînables par la vapeur d'eau et se décomposent quand on les distille, avec perte d'oxygène.

La distillation d'une gomme kauri a fourni à l'auteur :

	P. 100
Essence brute $D_{25} = 0{,}870$	15,0
Eaux acides $D_{25} = 1{,}016$	1,5
Huile brute $D_{25} = 0{,}9779$	66,5
Brai noir	8,5
Perte	8,5

En dehors de l'emploi de ces huiles de copal dans la fabrication des enduits pour bâches, nous signalerons plus loin l'usage industriel que nous en avons fait, en collaboration avec M. Terrisse, pour la solubilisation des résines sans perte de poids et même, dans certaines conditions, avec augmentation de poids. M. Claudius ne paraissait pas au courant de ces différentes applications quand il écrivait : « L'huile de copal est jusqu'à présent inutilisée (1) ». Il proposait de les employer à la confection des peintures résistant à l'humidité, peintures ayant la composition ci-dessous :

	P. 100
Oxyde de zinc	35 à 40
Huile de copal	50 à 55
Essence de térébenthine	10,0
Siccatif	0,5

En 1914, on a monté, à la Nouvelle-Zélande, un procédé d'utilisation des terres entourant la kauri et contenant une assez forte proportion de gomme.

(1) Couleurs et vernis industriels (*Rev. des prod. chim.*, juin 1918).

Ces terres sont distillées dans le but d'obtenir une huile de kauri. Le rendement serait de 85 à 90 p. 100 du poids de la gomme.

Une usine a été montée ensuite à Redhill et elle aurait à traiter, depuis le début de 1919, 7 500 tonnes de matière première, donnant industriellement 75 gallons d'huile par tonne, avec une dépense de 0 fr. 60 seulement par gallon.

Cette huile brute pourrait donner :

15 p. 100 d'essence pour moteur ;
20 — d'huile pour dissolution ;
30 — — — peinture ;
30 — — — faire les vernis ;
5 — de brai.

L'usine pourrait produire 100 fûts d'huile par semaine (1).

La gomme pyrogénée qui reste dans le matras ne ressemble plus à la gomme naturelle. Elle a pris une coloration beaucoup plus foncée et est devenue plus friable. Nous n'avons pas pu montrer qu'elle était moins dure, mais nous le pensons.

Voici les résultats d'essais de dureté à la bille (charge 5 kilogrammes, bille de 2 millimètres, grossissement 44,5) sur deux résines :

Manille naturelle	27 millimètres
— pyrogénée	27 —
Congo naturel	26 —
— pyrogéné	26 —

Quant aux micrographies, sans être caractéristiques, elles sont très différentes et montrent que la pyrogénation a considérablement modifié l'arrangement intérieur.

Les caractéristiques chimiques se trouvant dans le tableau ci-dessous ont été prises sur la même gomme, naturelle et fondue ; nous prélevons une petite partie de gomme fondue avant l'incorporation de l'huile (2).

(1) *Revue de Chimie industrielle*, juillet 1919, d'après *Chem. trad. journ.* et *l'Ind. chim.*, août 1919.
(2) Manuel du fabricant de vernis, p. 157.

	Chiffre de l'acide.	Indice de Kottstorfer.
Gomme Kauri.............	77.3 à 78.3	95.3 à 98.1
— — fondue.......	72.3 à 75.2	72.9
Gomme Kauri Chips.......	79.2 à 81.2	89.6
— — — fondue.	64.9 à 68.9	89.7 à 95.3
Gomme Sierra-Leone.....	110.8 à 112.6	145.8 à 148.6
— — — fondue.	61.8 à 65.1	129.0
Gomme Kauri de 1re qualité.	92.8 à 93.8	87.7 a 92.5
Gomme Kauri de 1re qualité fondue..................	86,7 à 87.7	86,7
Gomme Benguela	129.8 à 130.5	134.6
— — fondue....	103.3 à 110.5	101,0
Gomme Zanzibar..........	86.8	71.7 à 76,1
— — fondue....	61.6	67.7 à 72,9

On peut remarquer que *toutes* les résines pyrogénées ont un chiffre d'acide inférieur à celui de la gomme naturelle. L'indice de Köttstorfer des gommes fondues est également plus bas, mais il a moins baissé que le chiffre de l'acide.

Il semble donc que la solubilisation par perte de poids est obtenue quand une partie des acides libres a disparu. D'ailleurs, les produits de la distillation contiennent des eaux acides.

C'est l'utilisation de toutes ces remarques (1) que l'on trouve dans un brevet de M. Tedesco, ayant pour but de réduire à 12 ou 13 p. 100 au minimum et à 15 p. 100 au maximum la perte par fusion (2).

La chaudière de fusion est surmontée d'un chapiteau et d'un réfrigérant à reflux avec chemise chauffée par un courant de vapeur d'eau. A la suite de ce réfrigérant se trouve un réfrigérant descendant.

Dans le premier réfrigérant, il y a condensation de terpènes qui retombent dans la gomme en fusion. Les eaux et les produits acides sont condensés dans le second réfrigérant. Il y a un peu de terpènes entraînés ; on les sépare et on les fait rentrer dans le cycle de la fabrication.

D'après l'inventeur, ce procédé donnerait des vernis peu colorés, élastiques, brillants et résistants. Nous pensons que ce procédé

(1) Ch. Coffignier. *Revue de chimie industrielle*, février 1901.
(2) Brevet français 318 289, 1902.

a été monté industriellement, mais nous ne croyons pas qu'on ait continué à l'utiliser. Bien avant M. Tedesco, Violette avait essayé de rendre moins empirique l'opération de la fusion et il avait proposé un mode opératoire plus raisonné :

« Le nouveau procédé éloigne tous ces inconvénients et substitue à la pratique aveugle de l'ouvrier des conditions précises assujetties à des mesures qui en assurent le succès. Il consiste : 1° à fondre préalablement le copal à 360°, en lui faisant perdre par distillation 20 à 25 p. 100 de son poids ; 2° à dissoudre à 100°, dans un mélange convenable d'huile et d'essence, ce même ccopal fondu. On opère à 100° pour hâter l'opération, car ledit opal se dissout fort bien à froid dans le mélange d'huile et d'essence (1). »

Violette commençait par déterminer la perte de poids nécessaire en employant une balance à un des fléaux de laquelle il suspendait un ballon contenant 1 gramme de la résine essayée. Des poids placés dans l'autre plateau permettaient d'obtenir l'équilibre. Si le copal devait perdre 20 p. 100, il ajoutait $0^{gr},200$ dans le plateau auquel était suspendu le ballon, ce qui rompait l'équilibre. Le ballon était ensuite chauffé jusqu'au moment où la perte de poids du copal rétablissait l'équilibre, puis la résine était examinée au point de vue de sa solubilité.

Pour la réalisation industrielle du procédé, Violette avait imaginé divers appareils. Il employait un bloc de fonte, contenant le copal, chauffé dans un foyer et réuni à un réfrigérant condensant les huiles de copal recueillies dans un récipient gradué. Pour avoir des vernis pâles, il utilisait une sphère argentée à l'intérieur et qui pouvait être mise en mouvement pour éviter les coups de feu susceptibles de colorer la résine. Enfin, la sphère pouvait être remplacée par un récipient cylindrique avec agitateur.

Ces appareils, paraissant bien conçus, n'ont pourtant pas reçu la sanction de la pratique, en raison de la grande difficulté qu'il y a à bien régler le feu.

Des auteurs plus modernes ont essayé de construire des appareils moins primitifs que les matras. Lefèvre a fait breveter un ensemble

(1) *Annales du Gén. civ.*, août et septembre 1863, p. 228 et Guide pratique de la fabrication des vernis, p. 325.

très compliqué où des matras spréciaux sont chauffés par les gaz provenant d'un foyer central. Les produits de la fusion des gommes sont condensés dans un barillet. On chauffe de la même façon tous récipients pouvant servir à d'autres préparations (1).

Lehmann a proposé d'opérer la fusion dans une grande chambre close chauffée à la vapeur d'eau surchauffée ou à l'air chaud. Au bas de cette chambre se trouve un cylindre incliné qui permet d'écouler la gomme fondue dans un récipient chauffé par la vapeur condensée ayant servi au chauffage de la chambre de fusion.

C'est dans ce récipient qu'on opère la dissolution. Les produits qui se dégagent pendant la fusion sont condensés (2).

A notre connaissance, aucun de ces dispositifs n'a été monté industriellement.

Pour faciliter la pyrogénation des gommes, Guien commence par les fondre sous une couche d'eau. Quand elles sont bien mélangées par ramollissement, il enlève l'eau et continue la cuisson à la façon ordinaire (3).

On a beaucoup discuté sur le poids de gomme à employer par fonte et les avis sont partagés. A ce sujet M. Livache a donné une opinion très nette : « Nous rappellerons que le matras doit avoir au moins douze fois la capacité occupée par la quantité de résine à traiter à chaque opération, afin que l'on n'ait pas à craindre de voir la matière déborder, même quand elle contient beaucoup d'humidité. Nous rappellerons également que l'on a avantage à ne fondre que de petites quantités à la fois, soit un kilogramme ou deux au maximum, afin d'obtenir des produits aussi peu colorés que possible, inconvénient inévitable quand on veut fondre 10 à 15 kilogrammes par opération, sans compter le temps nécessaire pour effectuer cette fusion (4). »

Il est certain que, pendant fort longtemps, les fabricants françaits ont opéré dans de petits matras et, sans tomber au chiffre très bas indiqué par M. Livache, chaque fonte ne se pratiquait qu'avec quelques kilogrammes de gomme.

Nous pensons que des fontes sur 1 ou 2 kilogrammes donneraient

(1) Brevet français 109 390, 1875.
(2) Brevet français 182 722, 1887.
(3) U.S.A.P. 1 265 326. 1917.
(4) Vernis et huiles siccatives, p. 257.

des vernis foncés, en raison de l'importance que prend le plus petit coup de feu sur une masse aussi faible. Il est également certain qu'un pareil mode de travail donne un rendement inférieur car s'il est plus long de fondre 20 kilogrammes de gomme que 2 kilogrammes, il n'y a aucune proportion rigoureuse entre les temps nécessaires dans les deux cas. Nous en avons eu, d'ailleurs, la démonstration pratique en employant, simultanément, un cuiseur français et un cuiseur anglais. Le premier fondait environ 6 kilogrammes de gomme par opération, et le second environ 30 kilogrammes. Le cuiseur anglais arrivait à une production plus que double de la production du cuiseur français et les vernis qu'il fabriquait étaient plus pâles.

Solubilisation sans perte de poids. — Il y a fort longtemps qu'on a essayé de remplacer le procédé barbare de fusion par des méthodes utilisant mieux, à tous points de vue, les produits très chers et très beaux que sont les résines naturelles.

La tentative la plus ancienne est celle de Schützenberger (1), qui avait remarqué que les résines insolubles dans l'essence de térébenthine dans les conditions ordinaires devenaient solubles quand on les chauffait avec l'essence au-dessus de son point d'ébullition. Il chauffait à l'autoclave, à 300°, pendant deux heures, poids égaux de gomme et d'essence. Il transformait cette solution en vernis gras par addition d'huile ou préparait directement le vernis à l'autoclave, en chauffant les trois corps en même temps. Mais l'opération était très capricieuse et les résultats très variables.

Violette, en 1866, reprenait l'idée de Schützenberger et essayait de régulariser la réaction en opérant à 400°, sous une pression d'environ 20 atmosphères. Les résultats ne furent pas meilleurs.

Strange, Graham et Burrel, en prenant un brevet « *pour des perfectionnements à la fabrication des vernis* », ont fait revivre cette idée sans paraître avoir connaissance des tentatives de leurs prédécesseurs (2). Ils opèrent exactement dans les mêmes conditions qu'opérait Schützenberger, mais en portant la température à 350° et en employant un excès d'essence de térébenthine.

Dans un brevet plus récent, les mêmes auteurs n'ont pas indiqué la

(1) Brevet français 16 472, 1856.
(2) Brevet français 320 630, 1902.

nature du dissolvant. Ils chauffent 4 parties de copal et 1 partie de dissolvant, sous une presion de 18 kilogrammes par centimètre carré (1).

Zingler emploie le mélange suivant (2) :

Térébenthine	1 partie
Sulfure de carbone	1 —
Benzine	1 —
Alcool méthylique	2 —

avec ou sans camphre, pour « dissolution de copal ou autres gommes dures ». L'huile est ajoutée à la dissolution.

M. Roy utilise le tétrachlorure de carbone, seul ou mélangé à l'acétone, au sulfure de carbone, etc. L'huile est ajoutée quand la dissolution est obtenue (3).

En 1895, dans un brevet Flemming, on recommandait d'employer les chlorhydrines de la glycérine comme dissolvants des résines. Plus récemment MM. Hecht et Poulenc ont essayé d'utiliser l'action des acides gras de l'huile de Chine.

O. Brecking opère la dissolution des copals en les chauffant avec une huile végétale, en présence de soufre. On commence par un chauffage modéré, puis on élève progressivement la température (4).

La dissolution dans les éthers de l'acide phtalique a été revendiquée par Wilmendorf (5).

Enfin, les acides naphténiques seraient capables de dissoudre les copals, à une température comprise entre 200° et 225° (6). Tous ces procédés ne paraissent pas avoir été utilisés.

Les procédés qui, au contraire, ont fait l'objet d'applications pratiques sont les deux suivants :

1° Procédé au terpinéol ;

2° Procédé au naphtalène.

auquel il convient d'ajouter un procédé décrit comme très industriel par M. Livache, le procédé à l'alcool amylique nitrique (7).

(1) Brevet français 411 581, 1910.
(2) Brevet français 105 016, 1874.
(3) Brevet français 290 385, 1899.
(4) U.S.A.P. 1 262 302, 1916.
(5) U. S. A. P., 1 003 741.
(6) A. Renouard, Utilisation rationnelle des sous-produits du pétrole (*Les Matières grasses*, avril 1919).
(7) Ch. Coffignier, *Progrès récents dans la fabrication des vernis gras.* Communication au 7e congrès international de chimie appliquée, Londres 1909 et conférence devant *The paint and varnish Society*, Londres 1909.

a) Procédé au terpinéol. — Ce procédé a été indiqué d'abord par M. Tixier dans le *Moniteur scientifique* où l'auteur affirmait que les copals se dissolvent complètement dans le terpinéol. Dans un brevet, pris en collaboration avec M. Rambaud, apparaît déjà une première restriction dans cette phrase : « les gommes dures, elles-mêmes, se dissolvent en majeure partie, soit à froid, soit à chaud. »

Mais le brevet allemand de M. Tixier est encore tout différent, car il devient nécessaire de faire intervenir la pression et une température de 250° à 300° ! (D. R. P. 160 791, 1903).

Pourtant les chiffres donnés par M. Tixier étaient fort nets. En déterminant les insolubles sur 2 grammes de gomme pulvérisée et traitée à froid par le terpinéol, l'auteur avait obtenu (1) :

	Insoluble p. 100.	Durée de l'essai.
Kauri	0,8	2 jours
Madagascar	0,8	7 —
Benguela	traces	7 —
Angola	0,3	4 —
Brésil	0,3	4 —
Zanzibar	2,2	8 —
Manille	0,4	2 —
Succin	81,5	4 —

Ces affirmations contradictoires nous ont conduit à essayer l'action du terpinéol sur les différentes résines ; nous avons opéré sur 3 grammes de résine et 20 centimètres cubes de terpinéol, en portant deux heures à l'ébullition, dans de petits ballons avec réfrigérant à reflux.

Copals durs. — Les copals de Madagascar, de Zanzibar et de Demerara s'attaquent très difficilement à chaud ; la solution jaune d'or, très épaisse, peut à peine sortir du ballon et contient quantité de parcelles insolubles et gonflées.

Copals demi-durs. — L'attaque des différentes variétés se fait à peu près de la même façon. Les solutions sont plus ou moins épaisses, avec beaucoup de petits fragments insolubles. Ceux-ci déposent très lentement, en quinze jours à trois semaines environ.

(1) Sur la théorie des vernis (*Mon. scient.*, 1906, p. 726).

Benguela	Solution jaune clair
Sierra-Leone	— presque incolore
Congo	— jaune très pâle
Accra	— jaune d'or clair
Kamerun	— — foncé
Angola blanc	— presque incolore
— rouge	— jaune clair
Brésil	— — d'or clair
Colombie	— — rougeâtre

Les variétés suivantes sont entièrement solubles :

Kauri, solution jaune d'or pâle.

Pontianak, solution presque incolore.

Manille dure, solution presque incolore.

Ces résultats expliquent pourquoi, dans son brevet allemand, M. Tixier donne les formules suivantes :

Vernis à l'alcool :

Manille	40
Terpinéol	20
Alcool à 95°	40

Vernis à l'essence :

Manille	40
Terpinéol	18
Essence de térébenthine	50

Vernis gras :

Kauri	34
Terpinéol	36
Linoléate de plomb	18
Huile de lin	22
Essence de térébenthine	66

Le vernis à l'alcool est filant, s'applique difficilement et donne une surface ridée. En ajoutant 40 p. 100 d'alcool, le vernis est toujours filant mais s'emploie avec facilité ; il sèche lentement et a très peu de brillant.

Le vernis à l'essence s'emploie très facilement, sèche en trente-six à quarante-huit heures, mais demande plusieurs jours pour durcir.

Ces vernis sont extrêmement pâles, mais ne donnent pas de bons résultats à l'emploi.

Quant au vernis gras, c'est une masse colorée et épaisse. L'examen de la formule fait voir de suite qu'il y a beaucoup trop de linoléate de plomb et insuffisamment d'huile. Nous avons essayé de ramener cette masse au corps d'un vernis en ajoutant à chaud de l'essence de térébenthine également chauffée : on précipite une masse gélatineuse qu'il est impossible de redissoudre en chauffant. En employant les proportions suivantes :

Kauri	17
Terpinéol	18
Huile de lin	34
Linoléate de plomb	2

on constate une coagulation en ajoutant l'huile de lin chauffée à la solution chaude de kauri dans le terpinéol.

En chauffant le mélange, il se produit, au bout de peu de temps, une violente réaction suivie de débordements. On peut éviter ceux-ci en opérant dans un ballon muni d'un réfrigérant, mais chaque fois qu'on reprend l'action de la chaleur le même phénomène se reproduit.

Il est donc impossible de préparer un vernis gras, le vernis à l'alcool est inemployable et celui à l'essence ne présente aucun intérêt.

Appliquant aux vernis au terpinéol la théorie dont nous avons parlé au début de ce volume, M. Tixier a exposé toute une série de considérations sur ces vernis, l'amenant aux conclusions suivantes (1) :

« L'introduction du terpinéol dans la fabrication des vernis modifie complètement la technique de cette industrie.

« Outre la beauté des produits obtenus, de nombreux avantages résident dans le mode de travail.

« Suppression des pertes, des mauvaises odeurs, des dangers d'incendie, diminution des frais généraux et de main-d'œuvre.

« Aussi je prévois dans un avenir peu éloigné un rôle très important pour le terpinéol dans cette branche industrielle.

« Et, en somme, je croirais volontiers que les formules perdues de vernis fameux reposaient sur un choix judicieux de gommes et

(1) Essais sur les vernis (*Moniteur scientifique*, 1905, p. 581).

l'emploi de dissolvants renfermant des dérivés oxygénés analogues au terpinéol. »

En fait, de nombreuses années se sont écoulées depuis que M. Tixier a écrit ces lignes et les vernis au terpinéol en sont encore à faire leur apparition dans le commerce. Les expériences que nous avons décrites plus haut font comprendre ce résultat.

b) PROCÉDÉ A L'ALCOOL AMYLIQUE. — C'est dans une communication à l'Académie des sciences que M. Livache, bien connu par ses travaux antérieurs, a annoncé qu'il avait résolu le problème de la fabrication des vernis gras sans pyrogénation préalable, en utilisant l'action dissolvante de l'alcool amylique (1). Nous commencerons par reproduire cette note :

« Les copals donnent des vernis d'autant meilleurs qu'ils sont plus durs ; mais leur dissolution directe dans les divers dissolvants employés dans la fabrication des vernis n'est que partielle, à moins, comme l'a montré Violette, qu'on ne les soumette d'abord à l'action de la chaleur, de manière à leur faire perdre, par une pyrogénation préalable, d'un quart à un cinquième de leur poids. Il en résulte que cette opération, pratiquée empiriquement, non seulement cause une perte importante, mais donne des copals soit incomplètement solubilisés, d'où des vernis troubles, soit au contraire des copals trop fortement pyrogénés, d'où des vernis colorés et collants.

« On a bien cherché à employer un mélange de plusieurs dissolvants ; mais si, dans certains cas, on obtient une dissolution complète, le vernis obtenu se trouble au fur et à mesure de l'évaporation des dissolvants les plus volatils. J'ai donc cherché à pratiquer directement la dissolution dans un dissolvant unique et, après de nombreux essais, je me suis arrêté à l'alcool amylique qui, d'après Vogel, serait un dissolvant très actif dans lequel les copals se gonfleraient rapidement et se dissoudraient complètement à l'ébullition.

« Cette remarque, qui est vraie pour certains copals, ne l'est cependant pas pour les copals les plus durs. J'ai constaté qu'une partie importante restait insoluble, même après un contact d'une année (2). Mais si l'on emploie de l'alcool

(1) *C. R.*, avril 1908.

(2) Bien avant M Livache, nous avions indiqué les *proportions* de l'insoluble pour tous les copals courants (Voir chap. I., 1re partie).

amylique contenant quelques millièmes d'acide, de l'acide nitrique par exemple et si on y laisse se gonfler le copal très finement pulvérisé (soit 4 parties d'alcool pour une partie de copal), on obtient une dissolution complète après un laps de temps qui n'excède pas une vingtaine de jours pour les copals les plus durs, comme ceux de Zanzibar et de Madagascar. Cette durée peut être abrégée soit par l'agitation soit par la chaleur.

« La solution ainsi obtenue, parfaitement limpide, peut être concentrée sans se troubler ; de plus, l'addition d'essence de térébenthine ne produit aucune précipitation et, en chassant par distillation l'alcool amylique, il reste une dissolution limpide de la totalité du copal dans l'essence de térébenthine. Avant de concentrer les liquides il est bon de les agiter avec un peu de carbonate de baryte, pour neutraliser l'acide et les empêcher de se colorer.

« J'ai pu dissoudre ainsi les copals durs de Zanzibar, de Madagascar, de Benguela et les copals demi-durs kauri, manille dure et manille Makassar, obtenant des vernis volatils à base d'alcool amylique, d'essence de térébenthine ou d'un mélange d'alcool amylique et d'alcool éthylique dans lesquels se trouvait le copal n'ayant été l'objet d'aucun traitement susceptible de le modifier.

« Il est à remarquer que le vernis, après quelques jours, se recouvre souvent à la surface d'une efflorescence très légère, analogue à celle qu'on remarque dans les morceaux bruts de copal, au moment où on les recueille. Cette efflorescence est due à des traces d'une substance à réaction acide, soluble dans l'eau et dans l'alcool amylique, qui est entraînée par le solvant au moment où il se volatilise et se dépose à la surface. On y remédie facilement en neutralisant cet acide volatil au moyen d'une trace de potasse dissoute dans l'alcool amylique.

« Mais la question qui présente surtout de l'intérêt est celle de la préparation des vernis gras, Comme ceux-ci ne diffèrent des vernis volatils que par l'addition d'une huile siccative, destinée à donner de la souplesse au vernis et à lui permettre de suivre, sans se craqueler, la dilatation ou la contraction du substratum, il semblait qu'on n'éprouverait aucune difficulté à introduire directement cette huile dans une dissolution de copal dans l'essence de

térébenthine, puisque l'huile est également soluble dans l'essence. Mais on ne peut agir ainsi, parce que l'huile est insoluble dans une solution concentrée de copal, de sorte que les vernis gras ainsi préparés, qui sont limpides au début, ne tardent pas à se troubler à mesure qu'il se produit une concentration par évaporation de l'essence.

« J'ai cherché à introduire dans le vernis une substance dans laquelle le copal et l'huile pourraient rester simultanément en dissolution et qui serait capable de se transformer elle-même, ultérieurement, en un produit solide analogue à la linoxine que fournit l'huile en séchant.

« J'ai pu obtenir ce résultat en employant les acides gras de l'huile de lin, dans lesquels le copal et l'huile de lin sont solubles et qui, finalement, se transformeront en linoxine, tout comme l'huile de lin.

« A un vernis volatil formé d'une partie de copal et de deux parties d'essence de térébenthine, et dans lequel on introduit ordinairement une partie d'huile de lin, on remplacera cette dernière par une partie d'un mélange gras composé de 2/5 d'huile de lin et 3/5 d'acides gras de l'huile de lin.

« Si l'on veut un vernis plus gras, soit à deux parties de matières grasses, le mélange précédent peut être employé, mais si au contraire, on veut préparer un vernis moins gras, la proportion d'acide gras par rapport à l'huile doit augmenter dans le mélange gras, pour que la quantité moindre d'huile de lin soit maintenue en dissolution en présence de la quantité plus forte de copal. C'est ainsi que pour un vernis composé d'une partie de copal, deux parties d'essence et une demi-partie de mélange gras, ce dernier doit être composé d'une partie d'huile et 4 parties d'acides gras. La proportion d'acides gras devra donc croître pour 1 partie d'huile de lin, de 1,5 partie à 4 parties, suivant que la quantité de mélange gras introduite dans le vernis à 1 partie de copal passera de 1 à 0,5 partie.

« Les vernis gras ainsi obtenus sèchent moins vite que les vernis fabriqués par les procédés ordinaires, mais il est facile de remédier à cette infériorité en chauffant, pendant quelques heures à 130-140°, le mélange gras additionné d'une petite quantité

de résinate de manganèse ; ce mélange, dans ces conditions, s'épaissit et devient très rapidement siccatif. On peut, par suite, préparer des vernis gras séchant aussi rapidement que les vernis actuels et remarquables par leur transparence et leur souplesse. »

M. Livache affirme donc qu'il obtient une dissolution complète, *même à froid*, en ajoutant quelques millièmes d'acide nitrique à de l'alcool amylique et, dans une autre publication, il indique la manière d'opérer (1) :

Zanzibar............	10 grammes.
Alcool amylique......	40 —
Acide nitrique........	2 gouttes (soit environ 1,55 p. 1000).

Avec du copal finement pulvérisé la dissolution doit être complète en dix-sept jours. Dans sa première note, M. Livache indiquait comme délai maximum vingt jours, avec facilité de diminuer ce délai en faisant intervenir l'action de la chaleur.

Nous avons répété les expériences de M. Livache, en nous conformant à ses indications, et voici les résultats auxquels nous sommes arrivé avec différentes variétés de copals :

Madagascar (D_{19} : 1,056; point de fusion : $> 300^o$; chiffre de l'acide : 78,50 ; indice de Köttstorfer 65,90).

Madagascar	25 grammes
Alcool amylique........................	100 —
Acide nitrique	0gr,5

Le mélange a été agité plusieurs fois par jour et, au bout de vingt jours, nous avons constaté que la dissolution était loin d'être complète. En déterminant approximativement l'insoluble, nous l'avons trouvé compris entre 27 et 28 p. 100. Non seulement la présence de l'acide nitrique ne permet pas d'obtenir une dissolution complète, mais l'insoluble est plus notable qu'en traitant simplement le copal par l'alcool amylique à l'ébullition. Dans ce cas il n'est, en effet, que de 22,40 p. 100 (2).

Pour nous rendre compte si l'action de la chaleur permettait d'obtenir une dissolution complète, nous avons porté à l'ébullition, pendant huit heures, les deux mélanges suivants :

(1) *Bull. Soc. Encouragement*, juin 1908.
(2) Ch. Coffignier, Sur la solubilité des copals durs (*Bull. Soc. chim.*, I, 1903, p. 551).

	1	
Madagascar........................	25 gr.	25 gr.
Alcool amylique....................	100	100 —
Acide nitrique......................	0gr,250	0gr,500

Peu à peu la liqueur prend une coloration foncée et passe même au brun noirâtre ; il reste au fond du ballon un insoluble considérable.

Il nous a donc été impossible d'obtenir les résultats annoncés par M. Livache.

Congo (D_{17} : 1,061; point de fusion : 195°; chiffre de l'acide 132,3; indice de Köttstorfer : 131,8).

Congo	25 grammes
Alcool amylique	100 —
Acide nitrique..........................	0gr.5

L'attaque à froid a lieu dans les mêmes conditions que pour le copal de Madagascar. Chaque jour une portion notable du copal entre en solution ; au bout de dix jours environ, il reste un insoluble peu important mais qui, après dix nouveaux jours de contact, ne paraît pas avoir diminué. En fait, au bout de vingt jours, la dissolution n'est pas complète.

Kauri (D_{17} : 1,036; point de fusion : 165°; chiffre de l'acide : 70,9 ; indice de Köttstorfer : 73).

Kauri..................................	25 grammes
Alcool amylique..........................	100 —
Acide nitrique..........................	0gr,5

Ce copal est complètement soluble dans l'alcool amylique. Pour transformer cette solution en vernis gras, le procédé indiqué par M. Livache est le suivant : on ajoute de l'essence de térébenthine et l'on distille jusqu'au moment où on a recueilli une quantité de liquide égale au poids de l'alcool amylique employé. Il reste une solution de copal dans l'essence, solution qu'il ne faut pas songer à transformer en vernis gras par addition d'huile, car il y aurait coagulation. M. Livache tourne la difficulté en remplaçant l'huile de lin par un mélange de 3/5 d'acides gras de l'huile de lin et 2/5 d'huile de lin

Nous avons préparé les acides gras de la façon suivante : 1 kilo-

gramme d'huile de lin a été saponifiée à l'ébullition par une solution ainsi composée :

Soude à 40° B.	1kg.300
Eau	3 litres

La saponification est obtenue en deux heures et demie et le rendement en acides gras, précipités par l'acide sulfurique étendu, est de 680 grammes, avec une perte de 25 grammes environ. Pour avoir des acides très propres nous les avons extraits par le benzène.

Les proportions employées pour la fabrication du vernis sont les suivantes :

Kauri blonde dure	30 grammes
Alcool amylique nitrique	120 —
Essence de térébenthine	60 —
Acides gras	36 —
Huile de lin	25 —

Ce sont les proportions indiquées par M. Livache. Voici les résultats :

Liquide recueilli à la distillation	123 grammes
Vernis obtenu	148 —
Perte	2 p. 100

Le vernis est pâle, mais trop léger. Nous avons, par suite, fait deux nouvelles opérations en diminuant les quantités d'essence employées :

1°	Kauri	30 grammes
	Alcool amylique nitrique	120 —
	Essence de térébenthine	40 —
	Acides gras	36 —
	Huile de lin	25 —
	Liquide recueilli à la distillation	120 grammes
	Vernis obtenu	124 —
	Perte	5,3 p. 100
2°	Kauri	30 grammes
	Alcool amylique nitrique	120 —
	Essence de térébenthine	30 —
	Acides gras	36 —
	Huile de lin	25 —
	Liquide recueilli à la distillation	122 grammes
	Vernis obtenu	112 —
	Perte	5,8 p. 100

Ce dernier vernis est seul au corps d'un vernis commercial. L'essai pratique de ces vernis nous a donné des résultats négatifs. Nous avons préparé de petits panneaux en bois, peints et garnis d'une bonne couche de flatting. Ces trois vernis appliqués, après ponçage du flatting, demandent en moyenne quarante-huit heures pour sécher superficiellement, mais il faut attendre plusieurs jours avant que la couche soit à peu près durcie. L'application d'une seconde couche conduit aux mêmes résultats.

En ajoutant 2 p. 100 de résinate de manganèse (fondu ou précipité), les vernis ne sèchent pas beaucoup plus vite et ne brillent pas davantage. Ce résultat, que nous avions prévu, nous paraît être dû à la présence des acides gras.

Manille dure. — (D_{17} : 1,065 ; point de fusion : 190° ; chiffre de l'acide : 72,8 ; indice de Köttstorfer : 87). Même mode opératoire que pour la kauri.

Manille dure	30	grammes.
Alcool amylique nitrique	120	—
Essence de térébenthine	30	—
Acides gras	36	—
Huile de lin	25	—
Liquide recueilli à la distillation	117	grammes.
Vernis obtenu	148	—
Perte	2,5	p. 100

Le vernis obtenu est léger, possède un certain brillant, mais demande cinq jours pour sécher. En ajoutant 2 p. 100 de résinate de manganèse, il devient trop épais et si on veut le ramener au corps, en ajoutant à chaud 20 grammes d'essence de térébenthine, il se prend en masse par refroidissement. C'est d'ailleurs un phénomène général constaté avec tous les vernis préparés par cette méthode : une fois terminés, ils ne supportent plus l'addition d'essence de térébenthine.

Nous avons essayé d'utiliser la solution provenant de l'attaque à froid du copal congo. Conformément aux indications de M. Livache, nous avons distillé avec 50 grammes d'essence de térébenthine et 1 gramme de carbonate de baryte ajouté pour éviter la coloration. Mais cette adjonction ne remplit nullement le but proposé : plus la distillation avance, plus la solution se colore. Après avoir recueilli 119 grammes de dissolvant, nous avons ajouté un mélange de

36 grammes d'acides gras et 25 grammes d'huile de lin. Au fond du ballon, il reste un insoluble notable et la partie qui surnage est une solution épaisse, d'un brun très foncé, bien que l'on soit parti d'une solution tout à fait incolore.

A la suite de la publication de notre conférence de Londres, M. Livache est venu nous trouver et nous a demandé de vouloir bien recommencer nos expériences, uniquement au point de vue des solubilités que nous contestions. Nous avions convenu, d'un commun accord, d'opérer chacun de notre côté sur deux copals : madagascar et congo et nous avons remis à M. Livache des échantillons des deux copals ayant servi à nos premières expériences.

Voici les résultats de M. Livache, tels qu'il nous les a communiqués (1) :

Madagascar.

Madagascar pulvérisé	10 grammes
Acide nitrique, 3 gouttes	0gr,24
Alcool amylique	40 grammes

29 septembre. — Mélanger en évitant autant que possible les grumeaux qui retardent l'opération.

1er octobre. — La masse agitée emprisonne des bulles d'air de dégagement difficile.

2 octobre. — La masse forme une gelée demi-consistante.

3 octobre. — Les bulles d'air se dégagent plus facilement, la masse se fluidifie.

6 octobre, — Masse presque fluidifiée.

9 octobre. — Après le repos de la nuit, il s'est déposé un faible résidu, donnant au liquide un aspect chagriné quand on le remet en suspension.

12 octobre. — Aucun précipité après le repos de la nuit, la dissolution est complète avec un léger dépôt de pigments colorés qui n'est pas dosable.

Congo dur.

Congo pulvérisé	10 grammes
Acide nitrique, 4 gouttes	0gr,32
Alcool amylique	40 grammes

(1) Ch. Coffignier, Sur la solubilité des copals dans l'alcool amylique nitrique (*Revue de Chimie industrielle,* octobre 1910, p. 302).

30 septembre. Mélanger ; la masse s'épaissit relativement peu.

1er octobre. — Masse relativement fluide, les bulles d'air emprisonnées se dégagent rapidement par agitation.

2 octobre. — Après le repos de la nuit la matière non dissoute se dépose.

3 octobre. — Diminution du dépôt.

4 octobre. — Le liquide est très mobile, très faible dépôt.

9 octobre. — Après le repos de la nuit il n'y a que quelques centigrammes d'un dépôt floconneux.

11 octobre. — Dépôt insignifiant.

17 octobre. — La dissolution est complète avec un léger dépôt de pigments colorés qui n'est pas dosable.

En résumé, M. Livache est arrivé à dissoudre le congo en *dix-huit jours*. De notre côté, nous avons observé la même série de phénomènes, mais se produisant beaucoup plus lentement. Au bout de dix-huit jours, le congo n'était pas complètement dissous ; il nous a fallu prolonger l'expérience pendant *soixante jours* pour obtenir une dissolution complète.

Nous avions pourtant pris grand soin, ainsi que M. Livache nous l'avait recommandé, de pulvériser très finement le copal, ce qui, entre parenthèses, constitue une opération particulièrement longue et pénible.

Pour le copal de Madagascar, il nous a été tout à fait impossible d'obtenir une dissolution. Après *six mois* d'agitation, il y avait encore un notable dépôt.

De plus, alors que la solution obtenue par M. Livache était très fluide, notre solution imparfaite l'était très peu.

Opérant sur les mêmes copals, dans des conditions identiques, nous sommes donc arrivés, M. Livache et moi, à des résultats tout à fait discordants.

L'opération est si simple qu'il est bien difficile de trouver une explication à cette anomalie.

c) Procédé au naphtalène. — Ce procédé a été breveté par M. H. Terrisse (1). Nous donnons ci-dessous la copie du brevet :

« Le but de la présente invention est de dissoudre dans l'huile

(1) Brevet français 334 300, octobre 1904.

de lin et dans d'autres huiles siccatives des gommes dures et demi-dures connues sous le nom de copals sans les soumettre à la fusion préalable. Pour arriver à ce résultat, on opère de la façon suivante :

« A. On dissout la gomme dans le phénol ou dans un mélange de phénol et de crésols. Pour que cette dissolution se fasse, il faut opérer sous pression et à des températures variant entre 250° et 280° C. suivant les gommes avec lesquelles on opère. Quand la dissolution est faite, on y ajoute de l'huile de lin ou d'autres huiles siccatives comme par exemple l'huile d'œillette et l'on distille le phénol en faisant intervenir à la fin de la distillation le vide.

« B. L'on dissout la gomme dans la naphtaline, on porte la température du mélange de la gomme et du dissolvant de 250° à 290° C., suivant les gommes ; quand la dissolution est faite, on ajoute de l'huile et l'on réchauffe à nouveau sous pression à la température de la dissolution de la gomme. Ce second chauffage n'a pas besoin de durer plus d'une heure.

« Quand ceci est fait, l'on distille comme dans le cas précédent le dissolvant en faisant également intervenir le vide à la fin de la distillation.

« Les principaux avantages de cette méthode sont:

« 1° De conserver une grande dureté à la gomme qui n'aura jamais été portée à une température supérieure à 280°-290° C. et qui, dans ces conditions, n'est pas décomposée comme c'est le cas dans la fusion.

« 2° D'obtenir des vernis beaucoup plus clairs comme nuance, tout en travaillant avec le second choix de gommes, et des vernis peu foncés en employant les grabeaux et les poussières.

« 3° D'ajouter une quantité beaucoup plus grande d'huile pour arriver à la dureté des vernis existants.

« En prenant en considération ces trois avantages, on réalise une très forte économie dans la fabrication des vernis. Jusqu'à présent, toutes les gommes qui ont été traitées par le procédé A se sont très bien dissoutes, tant dans le phénol que dans le mélange de phénol et crésols, sans que la température ait jamais dépassé 290° C.

« Les gommes sur lesquelles j'ai opéré sont les suivantes :

« Ambre (succin), Zanzibar, Madagascar, Mozambique, Angola,

Benguela, Demerara, Congo, Kauri, Brésil, Pontianak, Kamerun, Manille, Accra, Sierra-Leone.

« Le procédé B s'applique aussi à toutes ces gommes en exceptant toutefois l'ambre et le copal d'Accra. Les deux gommes peuvent cependant être employées dans le procédé B en les mélangeant à l'une des autres gommes. Exemple : 12 parties de benguela, 1 partie d'accra.

« Exemple I. — On introduit dans une autoclave munie d'agitateurs :

« 1 kilogramme d'ambre en petits morceaux ;

« 3 kilogrammes de phénol.

« On chauffe à 290° C. (6 atmosphères), quatre heures en agitant. Au bout de ce temps la dissolution est faite. On filtre la dissolution phénolique de l'ambre en vue de la débarrasser des impuretés (cette opération est superflue quand les morceaux sont propres), on l'introduit dans un appareil à distiller dans le vide, et l'on commence à distiller le phénol. Quand la température du liquide a atteint 200° C., on ajoute à ce liquide 500 grammes d'huile de lin ou d'œillette portée à cette même température de 200° C., l'on continue à distiller sans vide jusqu'à 250° C. ; à partir de cette température, on fait un vide partiel jusqu'à 250° et enfin un vide de 10 millimètres de mercure de 270° à 280° C. ; on maintient un quart d'heure à cette température jusqu'à ce que toute distillation ait cessé. A ce moment la dissolution de l'ambre dans l'huile est terminée. Le rendement de cette solution concentrée est de 1450 grammes. On termine le vernis en ajoutant par exemple 3 kilogrammes de standoli (huile de lin épaisse) et les quantités voulues d'essence de térébenthine et de siccatif. Le phénol est entièrement récupéré et peut servir à une opération ultérieure.

« Exemple II. — 1 kilogramme de copal Kamerun; 3 kilogrammes de phénol sont chauffés sous pression (6 atm. 1/2) et avec agitation à 260° C. ; au bout de trois heures, la dissolution est faite. On filtre cette dissolution, s'il y a lieu, dans un appareil à distiller dans le vide et l'on commence à distiller. Quand la température du liquide a atteint 200° C., on verse 500 grammes d'huile de lin chauffée à cette même température, on distille sans vide jusqu'à 250° C., puis on fait un vide réduit jusqu'à 260° C.

et pour finir un vide de 10 millimètres à la colonne de mercure, de 260° à 270° C. ; on maintient à cette température un quart d'heure environ jusqu'à cessation de toute distillation. La solution du copal dans l'huile est terminée. »

« Rendement : 1 410 grammes. Pour terminer le vernis on ajoute 1 kilogramme de standoli et la quantité voulue d'essence de térébenthine et de siccatif. Ce vernis est employable comme vernis à polir (flatting).

« Exemple III. — On dissout 1 kilogramme zanzibar dans 3 kilogrammes de naphtaline à 290° C. sous pression (4 atm. 1/2) dans un autoclave muni d'agitateurs. Au bout de deux heures la dissolution est parachevée; on introduit 250 grammes d'huile de lin, on chauffe à nouveau sous pression trois quarts d'heure à 290° C.; on filtre comme précédemment, s'il y a lieu, dans un appareil à distiller dans le vide et l'on porte la température du liquide à 220° C.; on ajoute à ce moment 750 grammes d'huile chauffée à cette température de 220° C. On distille sans vide jusqu'à 250° C. et à partir de cette température on fait un vide partiel jusqu'à 270° C. et un vide de 10 millimètres jusqu'à 280° C. A cette température de 280° C. toute distillation s'arrête et la dissolution concentrée est terminée. Rendement : 1 945 grammes. On finit le vernis en diluant cette solution avec 2 500 grammes de standoli et les quantités voulues d'essence de térébenthine et de siccatif.

« Exemple IV. — On dissout 1^{kgr},250 de kauri, 750 grammes d'accra dans 6 litres ou kilogrammes de naphtaline en chauffant à 275° C. sous pression (4 atm. 1/2) dans un autoclave muni d'agitateurs. Au bout de deux heures, la dissolution est faite, on ajoute 500 grammes d'huile et l'on chauffe à nouveau pendant une heure à 280° C. On filtre, s'il y a lieu, dans un appareil à distiller dans le vide, on chauffe le liquide à 220° C., on y ajoute 1 500 grammes d'huile portée à 220° C. et l'on finit de distiller comme dans le cas précédent. Le rendement du concentré est de 3 710 grammes. On peut pour terminer le vernis ajouter à cette dissolution concentrée 3 kilogrammes d'huile et les quantités voulues d'essence de térébenthine et de siccatif.

« On opère d'une façon analogue avec les autres gommes citées.

« Il doit être bien entendu que mon procédé n'est pas seulement applicable aux gommes qui ont été mentionnées ci-dessus, mais qu'il peut être employé avec des gommes quelconques.

« Résumé : A. Procédé de dissolution des gommes dures et demi-dures dans les huiles siccatives en les dissolvant premièrement dans le phénol ou dans un mélange de phénol et de crésols à des températures comprises entre 250° et 290° C., en ajoutant à la dissolution de l'huile de lin et en éliminant le phénol par distillation.

« B. Procédé de dissolution de gommes dures et demi-dures dans la naphtaline et l'huile à des températures comprises entre 250° et 290° C. en ajoutant à ces dissolutions de l'huile de lin et en éloignant la naphtaline par distillation.

« C. Procédé pour fabriquer des vernis en diluant les solutions obtenues sous A et B avec l'huile et de l'essence de térébenthine. »

Nous avons montré que la solubilisation à l'aide du naphtalène ne donnait pas une résine solubilisée possédant les mêmes propriétés que la résine solubilisée par pyrogénation. Nos expériences ont porté sur le copal de Madagascar (1).

Nous avons opéré sur un copal de Madagascar dont nous avons indiqué les propriétés au chapitre I, 1re partie.

1° *Copal pyrogéné.* — Le copal pyrogéné est très foncé, brillant, beaucoup moins dur qu'avant la pyrogénation. Ses caractéristiques sont les suivantes :

D_{16}	1,062
Point de fusion	205° (se ramollit à 135°)
Chiffre de l'acide	68,2
Indice de Kottstorfer	44,9

Action des différents dissolvants par ébullition directe :

Alcool éthylique. — Solution jaune pâle ; insoluble brun foncé, compact.

Insoluble p. 100	91,80

(1) Ch. Coffignier, Action des phénols et du naphtalène sur les copals (*Bull. Soc. chim.*, I, 1906, p. 762).

Ether ordinaire. — Solution jaune ; insoluble brun foncé, dur et brillant.

Insoluble p. 100 51,80

Alcool méthylique. — Solution jaune pâle ; insoluble sablonneux, jaune sale. Il faut filtrer.

Insoluble p. 100 93,30

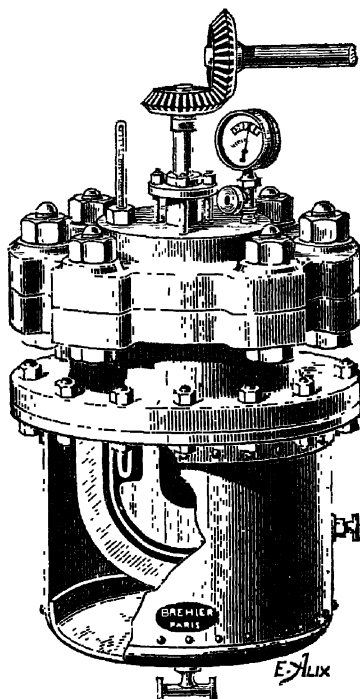



Fig. 20. — Autoclave avec agitateur.

Benzène. — La solution est brun rouge foncé. On peut l'estimer à peu près complète, l'insoluble étant constitué surtout par des impuretés.

Insoluble p. 100 1,50

Acétone. — La solution est jaune clair, laiteuse. Il est très difficile de chasser le dissolvant.

Insoluble p. 100 84,80

Alcool amylique. — Solution jaune rougeâtre.

Insoluble p. 100 66,70

Chloroforme. — A l'ébullition, la dissolution paraît complète.

Insoluble p. 100.............................. 1,70

Aniline. — L'attaque commence à froid ; à l'ébullition, il se forme une masse gélatineuse qui augmente pendant le refroidissement. On distingue dans la masse des parties inattaquées. Il est impossible de sortir cette masse du ballon.

Insoluble p. 100. .... indéterminable.

Aldéhyde benzoïque. — A froid, on constate une attaque énergique, la solution est rouge. A chaud, elle passe au brun rouge foncé. L'insoluble, très faible, contient des impuretés.

Insoluble p. 100.................................. 2,00

Tétrachlorure de carbone. — Très peu d'insoluble, avec des impuretés :

Insoluble p. 100.................................. 4,00

Essence de térébenthine. — Solution brun rouge foncé, presque complète. Des impuretés et de l'insoluble net, rouge brun, brillant.

Insoluble p. 100.................................. 3,60

Acétate d'amyle. — Il ne paraît pas y avoir d'attaque à froid. A chaud la solution est jaune rougeâtre, trouble. L'insoluble est brun rouge foncé, brillant.

Insoluble p. 100.................................. 51,20

2° *Copal solubilisé par le naphtalène.* — Le copal est peu foncé, brillant et dur.

D_{16}..........................	1,061
Point de fusion................	165° (se ramollit à 100°)
Chiffre de l'acide..............	68
Indice de Köttstorfer..........	65,9

Action des dissolvants par ébullition directe :

Alcool éthylique. — Solution jaune clair, insoluble blanc sale, volumineux et friable. En séchant, il devient jaune sale et compact.

Insoluble p. 100.................................. 74,40

Ether ordinaire. — Solution jaune rougeâtre.

Insoluble p. 100 19,70

Alcool méthylique. — Solution jaune paille. Insoluble brun, compact, dur et brillant.

Insoluble p. 100 86,80

Benzène. — A l'ébullition, la dissolution paraît rapidement complète. A froid, il se fait un dépôt et l'insoluble séché est jaune brun, friable.

Insoluble p. 100 40,00

Acétone. — Solution jaune, trouble, infiltrable. L'insoluble est jaune sale, volumineux et friable.

Insoluble p. 100 65,00

Alcool amylique. — A l'ébullition, la dissolution paraît très rapidement complète, la solution est rougeâtre. A froid, il se fait un dépôt qui, séché, est rouge, brillant et dur.

Insoluble p. 100 12,80

Chloroforme. — L'attaque commence à froid, en donnant une solution jaune. A l'ébullition, la dissolution est complète ; elle passe au jaune rougeâtre. Aucun dépôt à froid.

Insoluble p. 100 .... Soluble.

Aniline. — Attaque énergique à froid. A l'ébullition, dissolution complète et rapide ; solution brun foncé, ne donnant pas de dépôt à froid.

Insoluble p. 100 .... Soluble.

Aldéhyde benzoïque — Attaque énergique à froid, solution jaune. A l'ébullition, solution complète, rouge foncé. Pas de dépôt à froid.

Insoluble p. 100 .... Soluble.

Tétrachlorure de carbone. — Attaque à froid. Solution rapi-

dement complète à l'ébullition, jaune rougeâtre. Dépôt à froid.

Insoluble p. 100.................................. 25.80

Essence de térébenthine. — A l'ébullition, la dissolution paraît rapidement complète, rougeâtre. A froid, insoluble brun rouge, dur, brillant et foncé.

Insoluble p. 100.................................. 52.10

Acétate d'amyle. — Solution jaune, légèrement rougeâtre, obtenue très rapidement à chaud. Se maintient à froid.

Insoluble p. 100.................................. Soluble.

En comparant l'ensemble de ces propriétés à celles déjà reconnues pour le copal naturel, on peut établir le tableau suivant :

	Copal de Madagascar naturel.	Copal de Madagascar pyrogéné.	Copal de Madagascar solubilisé par le naphtalène.
D_{16}	1,058	1,062	1.061
Point de fusion	> 300°	205°	165°
Chiffre de l'acide	93.0	68.2	68.0
Indice de Köttstorfer	70,1	44.9	65,9
Insolubles :	P. 100	P. 100	P. 100
Alcool éthylique	73,80	91.80	74.40
— méthylique	79,60	93,30	86.80
— amylique	22,40	66,70	12,80
Ether ordinaire	65,00	51,80	19.70
Chloroforme	69.00	1.70	Soluble
Tétrachlorure de carbone	85,00	4,00	25,80
Essence de térébenthine	60,30	3.60	52,10
Acétone	64,30	84.80	65.00
Benzène	78,40	1,50	40.00
Aniline	17,80	Indéterminable	Soluble
Aldéhyde benzoïque	21,80	2,00	—
Acétate d'amyle	24,60	51,20	—

Dans le cas du copal pyrogéné, on constate que la solubilité a diminué dans les alcools éthylique, méthylique et amylique, l'acétone et l'acétate d'amyle ; elle a légèrement augmenté dans l'éther sulfurique et considérablement dans le tétrachlorure de

carbone, l'essence de térébenthine, le benzène, l'aldéhyde benzoïque et le chloroforme. Pourtant, dans aucun cas, on ne constate une solubilité complète.

Pour le copal traité par le naphtalène, peu ou pas de différence de solubilité dans l'alcool éthylique et l'acétone ; diminution de solubilité dans l'alcool méthylique seulement et, dans tous les autres cas, augmentation plus ou moins considérable et même solution complète et stable dans : *chloroforme*, *aniline*, *aldéhyde benzoïque* et *acétate d'amyle*.

Les deux manières de rendre le copal propre à la fabrication des vernis ne modifient donc pas le copal de la même façon ; c'est ainsi que le copal pyrogéné est très soluble dans l'essence de térébenthine, tandis que le copal solubilisé l'est, au contraire, peu.

Par contre, le copal solubilisé est complètement soluble dans l'acétate d'amyle alors que le copal pyrogéné l'est très peu.

Quelle que soit la méthode employée pour rendre le copal soluble, on constate que la densité est légèrement augmentée, le point de fusion abaissé dans de larges proportions ; le chiffre de l'acide et celui de Köttstorfer sont abaissés également. Mais l'indice de Köttstorfer est plus abaissé pour le copal pyrogéné que pour le copal solubilisé.

A ce propos, nous ferons remarquer que, dès 1901 (1), nous avions observé que la solubilisation d'un copal étant obtenue, le chiffre de l'acide avait *toujours* baissé. Le traitement au naphtalène conduit à un résultat identique et pourtant la solubilisation est obtenue sans faire disparaître d'acides libres, puisque le poids du copal mis en œuvre ne change pas.

Au point de vue industriel, les avantages de cette méthode sont :

1° Utilisation intégrale du copal employé.

2° Obtention, avec un même copal, de vernis plus pâles que par les procédés de pyrogénation.

3° Conservation presque complète au copal d'une de ses propriétés les plus précieuses : la dureté.

(1) *Revue de chimie industrielle*, p. 55.

Nous avons employé industriellement ce procédé de 1906 à 1910, c'est-à-dire pendant cinq ans. L'autoclave dans lequel nous opérions avait une contenance de 550 litres et nous avons traité par opération jusqu'à *130 kilogrammes de gomme*. Les vernis obtenus sont peu colorés et d'une grande solidité à l'extérieur. Ici, l'habileté de l'opérateur n'intervient pas et toute l'opération se règle à l'horloge, au thermomètre et au manomètre.

Il y a néanmoins lieu de signaler un inconvénient. Quand on ne prend pas la précaution d'incorporer l'huile sous pression, il peut arriver, sans qu'il soit aisé d'en déterminer la raison, qu'il y ait coagulation du copal au moment où on commence à ajouter l'huile, après avoir chassé tout le naphtalène. Nous n'avons constaté l'accident que quatre ou cinq fois sur deux à trois cents opérations. L'incorporation de l'huile sous pression est un correctif certain, mais qui oblige à distiller ensuite dans un vide partiel. De plus, la masse mousse abondamment.

Ce procédé, et celui que nous indiquons plus loin, ont naturellement eu à subir quelques critiques. M. Gouillon, dans son ouvrage déjà cité, écrit (1) : « Mais l'écueil de ce procédé pour qui n'a pas une installation grandement industrielle, est l'obligation de traiter la naphtaline en autoclave, puis de l'éliminer par une distillation à haute température, avec pompe pneumatique.

« Cette opération, comme travail et dépense de combustible, équivaut, dépasse même celui de la fusion des gommes ; mais il lui reste l'avantage de fournir des produits supérieurs, paraît-il, avec une plus économique utilisation de ces matières coûteuses que sont les gommes. »

M. Rambaud, dans son rapport sur l'exposition de Turin de 1913, classes 119, 120, 121, a fait une critique analogue : « Il est possible que les vernis obtenus par ce procédé soient d'excellente qualité, mais nous constatons que pour en assurer l'exploitation industrielle il est nécessaire de disposer d'une installation importante et il nous semble que les frais d'amortissement du matériel joints à la perte de matières mises en œuvre et à la dépense de

(1) Traité de la fabrication des vernis, p. 170.

combustible doivent égaler, dépasser peut-être, les frais de l'ancien système que les auteurs se proposent de remplacer. »

Nous avons montré qu'il n'y avait pas de pertes, à part un pourcentage très faible de naphtaline, produit sans grande valeur.

Il faut, c'est exact, une installation importante. Mais nous avons fait fonctionner à Saint-Denis, de 1906 à fin 1910, un auto-

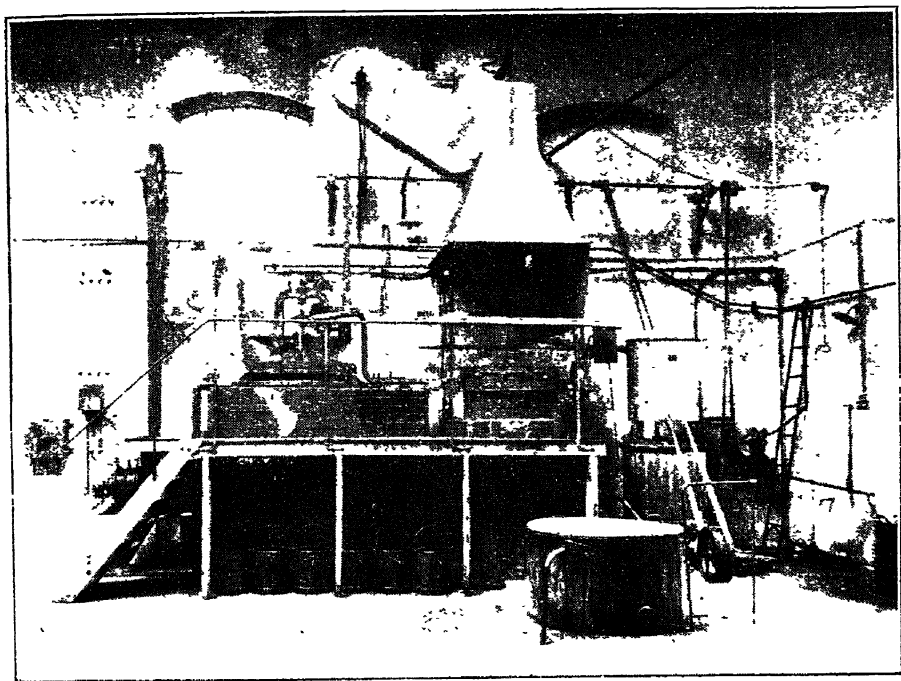



Fig. 21. — Installation complète avec autoclave (1).

clave sur lequel il n'y a pas eu la plus petite réparation à faire pendant une période de près de *cinq ans*. L'entretien a simplement consisté dans le remplacement des joints du couvercle et du presse-étoupe de l'agitateur. Or, on sait ce que coûte le remplacement assez fréquent des fonds de matras. Nous avons noté les quantités de combustible nécessaires aux diverses opérations : il n'en faut pas plus, à production égale, qu'en employant le procédé par fusion directe.

(1) Installation des vernis *Astral* à Saint-Denis.

Reste la conduite des appareils qui, sans être délicate, nécessite une certaine connaissance de l'industrie. Mis entre des mains inhabiles, ils risquent le sort de tous les appareils travaillant sous pression.

D'une étude d'Andès il paraît résulter, pour cet auteur, que, dans le procédé de fabrication des vernis par la méthode au naphtalène, il n'est pas absolument certain que l'addition d'essence de térébenthine ne trouble pas la dissolution des copals dans l'huile. Nous avons assez montré qu'il n'y a aucun doute à avoir à cet égard. Andès critique ce procédé qui donne, dit-il, « des vernis de bonne qualité, durs et clairs », en raison de l'installation qu'il exige. Il critique également le procédé au terpinéol en raison du prix de ce corps et de la lenteur avec laquelle il s'évapore (1).

Signalons enfin que, dans un brevet plus ancien, on retrouve indiqué l'emploi de la naphtaline, mais dans des conditions tout à fait différentes (2).

L'auteur donnait la formule suivante :

Huile de lin	100	parties
Résines	100	—
Essence de térébenthine	100	—
Naphtaline	35	—

Le tout mélangé indifféremment. Il convient de remarquer que la naphtaline est ici matière constituante. Il y en a trop peu et les conditions d'emploi sont telles que la solution est impossible à obtenir. Le serait-elle que la présence de la naphtaline dans un vernis ne le rendrait guère utilisable.

d) PROCÉDÉ AU NAPHTALÈNE ET AUX HUILES DE COPAL. — En utilisant les remarques faites sur les huiles de copal, on peut arriver à améliorer considérablement le procédé qui vient d'être décrit. Le brevet faisant l'objet de ce nouveau procédé est reproduit ci-dessous (3) :

« Il est déjà connu d'opérer la dissolution des gommes dans les

(1) Nouvelles méthodes de fabrication des vernis (*Moniteur scientifique*, 1913, p. 168).
(2) GREBERT, Brevet français 334 107, 1903.
(3) H. TERRISSE et CH. COFFIGNIER, Brevet français 395 785, janvier 1909.

huiles siccatives, en dissolvant préalablement ces gommes dans de la naphtaline sous pression, puis en chauffant cette dissolution sous pression avec l'huile.

« Ce procédé donne de bons résultats, mais présente néanmoins quelques inconvénients :

« 1° Quand on chauffe l'huile sans pression, on la décompose toujours en partie ; bien qu'on opère à des températures relativement basses, il faut néanmoins monter jusqu'à 300° environ ;

« 2° On est obligé de distiller dans le vide pour éliminer les acides gras qui se sont formés ; d'autre part, la distillation est toujours une opération délicate, dans le cas où l'huile a été chauffée sous pression parce que le liquide que l'on chauffe mousse abondamment ;

« 3° Si l'on n'incorpore pas d'huile sous pression, il peut arriver que les gommes se coagulent quand on chasse la naphtaline par distillation.

« La présente invention a pour objet un procédé dans lequel ces inconvénients sont supprimés et dans lequel les réactions sont extrêmement simples. Ce procédé est caractérisé essentiellement par ce fait qu'au lieu de se servir de la naphtaline seule, on utilise, pour la dissolution des gommes, un mélange de naphtaline avec l'huile de résine ou avec l'huile de copal, en proportions variables, par exemple deux parties de naphtaline pour une partie de l'une des deux huiles.

« Ni l'huile de résine seule, ni l'huile de copal ne dissolvent facilement les gommes. L'huile de copal pourrait dissoudre dans une certaine mesure, mais il est difficile de la chasser par distillation sans monter à des temperatures élevées, à 340-360°.

« L'huile de résine, ou l'huile de copal, mélangée à la naphtaline, après avoir dissous les gommes, est entraînée de l'alambic par les vapeurs de naphtaline et peut être éliminée facilement entre 270° et 280° centigrades, c'est-à-dire aux températures auxquelles on cuit les vernis.

« Le mélange précité dissout, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir la pression, les gommes manille et kauri, et certaines sortes de congo, en chauffant sous pression à des températures

de 240° à 265° centigrades ; à des pressions de 1,5 à 2,5 atmosphères, on dissout les gommes Congo, Kamerun, Angola, Benguela, Accra, Sierra-Leone, Brésil, Madagascar, Kissel, Zanzibar. Les dissolutions qu'on obtient sont très pâles et leur obtention est très facile.

« Exemple I. — On introduit dans un appareil à distiller muni d'un agitateur :

200 kilogrammes de naphtaline ;
100 kilogrammes d'huile de résine ;
100 kilogrammes de copal de manille,

et l'on chauffe jusqu'à l'ébullition du mélange qui se produit à 215° centigrades ; à ce moment toute la gomme est dissoute. On distille le mélange de naphtaline et d'huile de résine jusqu'à ce que la température ait atteint 280° centigrades ; on ajoute alors, par petites quantités, 100 kilogrammes d'huile de lin, en ayant soin qu'après chaque adjonction, la température remonte à 280° centigrades ; on enlève le couvercle et on continue à chauffer une demi-heure environ, en agitant le liquide ; les dernières traces de naphtaline et d'huile de résine sont éliminées ; au bout de ce temps, on ajoute une nouvelle quantité d'huile, si besoin en est, puis de l'essence de térébenthine et du siccatif.

« Exemple II. — On introduit dans un autoclave muni d'un agitateur :

200 kilogrammes de naphtaline ;
100 kilogrammes d'huile de copal ;
100 kilogrammes de copal zanzibar.

« On chauffe sous pression une heure, à 265° et à une pression de 2 à 2,5 atmosphères. Au bout de ce temps, la dissolution est parfaite. On verse cette dissolution dans un appareil à distiller, et on opère comme dans l'exemple précédent.

« Les principaux avantages du nouveau procédé sont les suivants :

« 1° La température de dissolution des gommes est abaissée de près de 40° centigrades ; par suite, leur décomposition est très diminuée, comparativement aux anciens procédés ;

« 2° On supprime le vide dans la distillation, et cette distillation se fait sans mousser ;

« 3° Le chauffage sous pression de l'huile est supprimé ;

« 4° On réalise une économie de temps, de main-d'œuvre et de combustible.

« Les dispositions ci-dessus ne sont données qu'à titre d'exemple ; les proportions, températures et tous les détails de mise en œuvre du procédé pourront varier dans tous les cas sans changer le principe de l'invention.

« L'invention a pour objet :

« 1° Un procédé pour la dissolution des gommes dures et demi-dures, consistant, en principe, à les dissoudre dans un mélange de naphtaline et d'huile de copal ou de naphtaline et d'huile de résine ;

« 2° Le mode opératoire consistant à dissoudre des gommes dans un mélange de naphtaline et d'huile de copal ou d'huile de résine, en se servant éventuellement de l'autoclave pour opérer cette dissolution qui se fait suivant les gommes à des températures variant entre 215° et 265° centigrades, à chasser la naphtaline par ébullition et à ajouter l'huile à des températures variant entre 250° et 280° centigrades ;

« 3° L'application du procédé pour faire des vernis, en additionnant la dissolution d'essence de térébenthine et de siccatif et, si besoin, d'huile. »

Solubilisation avec augmentation de poids. — Nous avons exposé plus haut les propriétés des huiles de copal et analysé les principaux travaux publiés sur ces produits particuliers.

Faisons remarquer, encore une fois que, quel que soit le procédé de solubilisation employé, la gomme soluble obtenue a un chiffre d'acidité inférieure à celui de la gomme naturelle.

	Naturelle.	Pyrogénée.	Solubilisée au naphtalène.
	—	—	—
Zanzibar	86,8	61,6	
Madagascar	93,0	68,2	68,0

Toutefois, l'action du naphtalène se manifeste plus spécialement dans le sens d'un abaissement moins marqué de l'indice de Kötts-

torfer qui passe, dans le cas du copal de Madagascar, de 70,1 pour la gomme naturelle à 65,9 pour la gomme solubilisée et à 44,9 pour le pyrocopal. Il apparaît donc que, dans le cas de la solubilisation au naphtalène, l'arrangement intérieur est beaucoup moins modifié que dans le cas de la pyrogénation.

D'après l'abaissement constant du chiffre d'acidité, il semble donc, *a priori*, que tout moyen permettant d'abaisser le chiffre de l'acide peut constituer un procédé de solubilisation. La solubilisation par le naphtalène permettant d'arriver à ce résultat *sans perte de poids*, on peut en déduire que certains corps doivent conduire à une fin analogue, dans d'autres conditions de température et de pression. C'est ce que de nombreuses expériences ont permis de vérifier dans quelques cas, en particulier avec l'acétate d'amyle.

Remarquons encore que, dans le procédé au naphtalène, arrivant à la solubilisation sans perte de poids, tout en ayant abaissé le chiffre de l'acide, on ne peut expliquer cette solubilisation qu'en admettant la combinaison d'une partie des acides libres avec les corps à fonction basique existant dans les résines naturelles.

Nous avons donc pensé, alors, qu'il n'y avait aucune impossibilité à arriver aux résines solubilisées, non seulement sans perte de poids, mais avec *augmentation* de poids.

On a également vu plus haut que l'adjonction d'huile de copal ou naphtalène rendait la solubilisation plus facile et plus régulière et abaissait la température de réaction. Il ne peut donc y avoir aucun doute sur le rôle actif que joue l'huile de copal. Mais on sait combien ce produit est peu homogène et on sait également que, quand on le distille, les premières portions de la distillation renferment des eaux acides et des produits acétoniques, d'où on peut immédiatement conclure qu'il y a intérêt à les éliminer. Quand on fait la distillation dans le vide de l'huile de copal brute, cette séparation se fait très facilement ; il distille ensuite un liquide visqueux, passant de 230° à 300° et constituant un produit éminemment propre à rendre les gommes naturelles solubles, *avec augmentation de poids*.

Voici, à titre d'exemples, quelques résultats obtenus en traitant, à haute température, une gomme naturelle par l'huile de copal

redistillée, jusqu'à dissolution, et en chassant ensuite, par distillation dans le vide, l'huile de copal en excès.

	Grammes.
Congo	400
Huile de copal redistillée	600
Rendement en gomme soluble	500
Huile de copal recueillie	465
Perte en huile de copal	25
Manille	500
Huile de copal redistillée	750
Rendement en gomme soluble	560
Huile de copal recueillie	570
Perte en huile de copal	120

Mais les gommes solubles ainsi obtenues sont encore acides. Si on les rend neutres par esthérification avec un alcool à point d'ébullition élevé, elles augmentent encore de poids et de dureté, tout en restant solubles. La quantité d'alcool à employer se calcule d'après l'indice d'acidité.

Telles sont les considérations qui ont conduit à l'élaboration d'un procédé de fabrication constant à rendre les gommes solubles avec *augmentation de poids*, procédé dont la technique se trouve indiquée dans les brevets que nous reproduisons ci-dessous in-extenso.

I (1). — « La présente invention se rapporte à un procédé pour la dissolution des gommes à vernis telles que les copals. Ce procédé est caractérisé par le fait que l'on distille dans le vide de l'huile de copal brute, qu'on recueille la portion passant de 230° à 300° et constituée par un liquide jaune verdâtre, visqueux; que l'on chauffe ce liquide à 300° et que l'on y ajoute peu à peu la gomme naturelle en maintenant la température à 300°.

« Les procédés antérieurs permettent de soubiliser la gomme naturelle avec ou sans perte de poids. Contrairement à ces procédés, on arrive, en employant le procédé objet de la présente invention, à solubiliser les gommes avec augmentation de poids. Ce résultat est dû à ce que la solubilisation est obtenue par la combinaison de la gomme naturelle avec une certaine quantité d'huile de copal redistillée.

(1) Ch. Coffignier et H. Terrisse (*Procédé pour la dissolution des gommes à vernis*) Brevet français 497 843, avril 1919.

« EXEMPLE. — On distille dans un vide de 20 millimètres de mercure l'huile de copal brute et on recueille la portion passant de 230° à 300°. Cette portion constitue un liquide jaune verdâtre, visqueux. On chauffe à 300°, 100 parties de cette huile redistillée et on y ajoute par petites quantités 150 parties de gomme naturelle en maintenant la température à 300°. La dissolution se fait assez rapidement.

« RÉSUMÉ. — Un procédé pour la dissolution des gommes à vernis consistant à distiller dans le vide de l'huile de copal brute, à recueillir la portion passant de 230° à 300° et à dissoudre la gomme naturelle dans le liquide obtenu, en maintenant la température à 300°. »

II (1). — « On sait depuis longtemps qu'en chauffant la colophane à une température de 250° à 280° on peut facilement produire, par adjonction de glycérine, un esther ayant la propriété de donner des vernis plus durs et plus résistants que ceux préparés avec la colophane naturelle.

« Mais cette réaction n'est pas applicable aux gommes fossiles (copals) ; dans ce cas, l'adjonction de glycérine conduit à l'accident bien connu des techniciens : la gomme fait *galette*.

« La présente invention a pour but de remédier à cet inconvénient et se rapporte à un procédé pour l'esthérification de toutes les gommes à vernis (gommes fossiles, copals). Ce procédé est caractérisé par le fait que l'on chauffe à des températures variant de 200° à 300° centigrades, une gomme pyrogénée ou solubilisée avec de l'huile de copal et un alcool à point d'ébullition élevé tel que, par exemple, la glycérine ou l'alcool benzylique.

« La solubilisation préalable des gommes peut être obtenue par le procédé au naphtalène décrit dans le brevet français n° 334 300 ou par le procédé au naphtalène et aux huiles de copal décrit dans le brevet français n° 395 785 ou bien encore par le traitement des gommes naturelles avec l'huile de copal redistillée qui fait l'objet du brevet français déposé par les inventeurs en même temps que le présent brevet.

« Les esthers obtenus par ce procédé peuvent être employés

(1) CH. COFFIGNIER et H. TERRISSE (*Procédé d'esthérification des gommes à vernis*) Brevet français 497 842, avril 1919.

avantageusement pour la préparation de vernis en les dissolvant dans l'huile de lin ou autres huiles siccatives additionnées d'essence de térébenthine ou de ses substituts et siccativations habituelles.

« Pour la mise en œuvre du procédé on peut opérer, par exemple, de l'une des manières suivantes :

« 1° La gomme naturelle est préalablement pyrogénée au matras par les procédés habituels et additionnée d'huile de copal. Pour 100 parties de gomme pyrogénée on emploiera avantageusement 15 à 20 parties d'huile de copal. Le mélange est chauffé à 280° centigrades et on en détermine l'acidité. L'esthérification se fait ensuite à l'aide de la glycérine ou de l'alcool benzylique dont on calcule les quantités d'après l'acidité trouvée. On cesse de chauffer quand une prise donne un bouton clair.

« Exemple. — Un mélange composé de 100 kilogrammes de congo pyrogéné et de 15 kilogrammes d'huile de copal est chauffé à 280° centigrades dans un alambic. On introduit à cette température 5 à 6 kilogrammes de glycérine et on continue de chauffer jusqu'à obtention d'un bouton clair. Avec l'alcool benzylique on ne chauffe qu'à 190° centigrades, mais on emploie de 18 à 21 kilogrammes d'alcool.

« 2° La gomme naturelle solubilisée par le procédé au naphtalène (brevet français n° 334 300) ou par le procédé au naphtalène et aux huiles de copal (brevet français n° 395 785) est traitée de la même façon que dans le paragraphe précédent, en employant les mêmes proportions et mêmes températures.

« 3° La gomme naturelle est dissoute dans de l'huile de copal redistillée obtenue par la distillation dans le vide d'huile de copal brute, et constituée par la portion passant de 230° à 300° centigrades. La dissolution à lieu à la température de 300° centigrades et se fait assez rapidement. Quand elle est terminée, on prend l'indice d'acidité du mélange et on calcule, comme plus haut, la quantité d'alcool nécessaire pour l'esthérification qui se pratique à la température de 280° centigrades, comme il est indiqué sous 1°. On termine en chassant l'excès d'huile de copal par distillation dans une vide de 20 millimètres de mercure. Dans ce cas particulier, la solubilisation et l'esthérification peuvent se pratiquer immédiatement l'une après l'autre et dans le même appareil.

« Comme la solubilisation de la gomme naturelle dans l'huile de copal redistillée donne lieu à une augmentation de poids, par la combinaison de la gomme avec une certaine quantité d'huile de copal redistillée, l'esthérification donne également une petite augmentation de poids, particulièrement sensible avec l'alcool benzylique.

« Exemple. — On distille dans un vide de 20 millimètres de mercure de l'huile de copal brute et on recueille la portion passant de 230° à 300° centigrades. Cette portion est constituée par un liquide jaune verdâtre visqueux et forme l'huile de copal redistillée mentionnée plus haut. Ce liquide est porté à la température de 300° centigrades, et on y ajoute peu à peu environ 1 fois 1/3 son poids de congo en maintenant cette température jusqu'à dissolution complète. Puis on laisse refroidir jusqu'à 280° centigrades et on ajoute 1 kgr. 500 de glycérine. On continue à chauffer jusqu'à bouton clair.

« Quand on utilise l'alcool benzylique, on l'introduit à 190° centigrades seulement et on en emploie 7 kilogrammes. Quand on est arrivé au bouton clair, on remonte à 290° centigrades et on redistille dans le vide l'excès d'huile de copal jusqu'à la température de 300 degrés centigrades.

« Les esthers préparés comme il vient d'être décrit permettent de fabriquer des vernis rigoureusement neutres ayant une dureté supérieure à celle des vernis préparés avec les gommes naturelles pyrogénées ou solubilisées, ayant également une résistance plus grande aux intempéries et donnant des peintures au blanc de zinc ne coagulant pas.

« Résumé. — 1° Un procédé pour l'esthérification des gommes à vernis, ce procédé consistant à chauffer à des températures variant de 200° à 300° centigrades, une gomme préalablement pyrogénée ou solubilisée avec de l'huile de copal et un alcool à point d'ébullition élevé, tel que la glycérine ou l'alcool benzylique.

« 2° Dans un procédé suivant 1 :

a. L'emploi d'une gomme préalablement solubilisée par le procédé au naphtalène ;

b. L'emploi d'une gomme préalablement solubilisée par le procédé au naphtalène et aux huiles de copal ;

c. L'emploi d'une gomme préalablement solubilisée au moyen d'huile de copal redistillée dans le vide.

« 3° Dans un procédé suivant 2 *c*, la solubilisation et l'esthérification ayant lieu l'une après l'autre dans le même appareil.

« 4° L'emploi des esthers obtenus suivant 1 et 2 à la préparation de vernis par dissolution dans l'huile de lin ou autres huiles siccatives, addition d'essence de térébenthine ou de ses substituts et siccativations habituelles. »

Les études faites avant la prise de ces brevets remontent à 1913-1914. Pour couvrir le procédé d'esthérification. M. H. Terrisse avait pris deux brevets américains, l'un d'ordre général (1) et l'autre s'appliquant plus particulièrement au cas de la gomme congo (2).

Peu de temps après, M. Ellis faisait breveter le même mode d'esthérification, uniquement à l'aide de la glycérine, mais en opérant à une température plus basse (au-dessous du point d'ébullition de la glycérine) et en présence de poudre d'aluminium (3). En opérant comme nous l'avons indiqué, cette addition est inutile.

Adjonction de l'huile. — Quel que soit le procédé employé pour rendre la gomme soluble, une fois cette première opération terminée, il faut incorporer à la gomme solubilisée une quantité d'huile qui varie selon la nature du vernis dont on a en vue la fabrication. Jadis, principalement en France, on ajoutait à la gomme fondue une huile préalablement rendue siccative par les procédés dont nous parlons plus loin. En Angleterre on employait presque toujours de l'huile crue et l'adjonction d'huile étant terminée, on siccativait, avant d'ajouter l'essence, à l'aide de la litharge et du bioxyde de manganèse. Un autre procédé, employé surtout pour les vernis pâles, consiste à siccativer le vernis, *à froid*, quand il est complètement terminé. Nous examinerons ces moyens à propos de la fabrication des divers vernis.

Il ne faut pas ajouter l'huile froide, ni d'un seul coup, car le refroidissement serait trop brusque et la dissolution se ferait mal.

(1) Brevet américain 1 214 611, février 1917.
(2) Brevet américain 1 236 996, août 1917.
(3) Brevet américain 1 242 161, octobre 1917.

Il faudrait alors réchauffer longuement sans avoir la certitude de toujours obtenir une solution claire.

L'adjonction d'huile doit s'opérer au moins à 150° et se fait à l'aide de brocs comme ceux représentés figures 22 et 23.

Tripier-Devaux a donné les caractères suivants pour reconnaître à quel moment l'huile est bien incorporée à la gomme (1) : « Lorsque le copal fondu est bien coulant, en mousse au bout de la spatule, on y verse l'huile chaude, mais non bouillante, on mêle fortement pour bien incorporer l'huile à la résine, et avec la spatule, qu'on en retire vivement, on porte un échantillon sur une vitre qu'on tient à la main ; si le mélange d'huile et de résine est bien opéré,

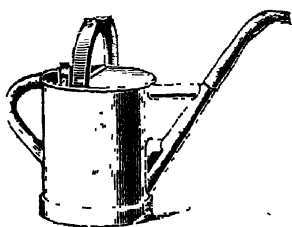



Fig. 22. — Bidon à remplir.

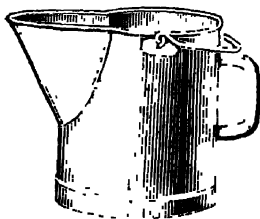



Fig. 23. — Brocard verseur.

s'il est complet, l'échantillon, par le refroidissement, se figera en bouton bien limpide. Si, en cet état, il est dur et cassant sous l'ongle, c'est une preuve qu'on n'a pas mis assez d'huile ; s'il ne se fige pas et reste gluant, c'est une preuve qu'on a mis trop d'huile, qu'on a mis plus d'huile que la résine n'en peut supporter, car il s'en faut bien que toutes les résines supportent la même quantité d'huile. Mais si l'échantillon, immédiatement après qu'il a été mis sur verre, et auparavant qu'il soit figé, s'attache au doigt qu'on y applique et se tire en fils allongés, qui ne se cassent pas facilement; si, après cet essai, le restant de cet échantillon se fige, ne conserve aucune adhérence au doigt, et a repris une consistance telle que l'ongle y pénètre facilement, comme dans de la cire, sans le casser, c'est une preuve que vous y avez mis la quantité d'huile justement convenable. »

On tient compte encore de ces judicieuses remarques pour suivre l'opération. On chauffe le mélange de gomme et d'huile

(1) Traité sur l'art de faire les vernis, p. 311.

pendant un temps plus ou moins long, selon la quantité d'huile introduite, en se guidant à la longueur des fils que l'on peut tirer, dans le but de corser assez le mélange pour qu'il puisse supporter la quantité d'essence nécessaire pour le transformer en un vernis normal.

Il va sans dire qu'il y a quantité de variantes dans le mode opératoire, selon les idées particulières de chaque fabricant. C'est ainsi que Bartky laisse refroidir la gomme fondue, la concasse et la dissout dans l'huile à température aussi basse que possible, en vase clos, dans le but d'avoir des vernis peu colorés.

D'après M. Tixier (*loc. cit.*), ce n'est pas la gomme qui se dissout dans l'huile et l'essence, mais l'*inverse*, quand les gommes ne sont pas dépolymérisées à fond par la chaleur.

Adjonction de l'essence. — La gomme et l'huile ayant été chauffées convenablement, on siccative, s'il y a lieu, puis on ajoute un dissolvant volatil, jadis exclusivement de l'essence de térébenthine. Comme nous l'avons déjà dit, cette adjonction a pour but de donner de la fluidité au vernis et de permettre son emploi au pinceau.

Pour ajouter l'essence de térébenthine, on retire le matras du feu et on laisse la masse refroidir un peu, car l'adjonction d'essence à une masse trop chaude conduirait à un débordement et ferait perdre beaucoup d'essence. D'un autre côté, il ne faut pas que la température soit trop basse, car on risque alors de préparer un vernis louche.

On commence l'adjonction lentement, en faisant tomber le jet sur une tige métallique pour que l'essence soit introduite, en quelque sorte, sous forme de pluie. Les premières adjonctions donnent lieu à une mousse qui disparaît assez rapidement si la température est bonne. On active la disparition de la mousse en la battant avec une petite spatule en fer. Quand il ne se produit plus de mousse, l'aide peut alors ajouter l'essence plus rapidement pendant que l'ouvrier agite énergiquement le mélange. Cette opération est représentée figure 24, telle que nous l'avons prise photographiquement.

On peut opérer autrement. Sur un support métallique on place, au-dessus du matras, un petit réservoir contenant l'essence.

A l'aide d'un robinet on règle facilement l'écoulement de l'essence pendant les diverses phases de l'opération.

L'adjonction de l'essence diminue naturellement la température ; en terme d'atelier, on dit que le vernis *sue*.

La dissolution terminée, on met une goutte de vernis sur une plaque de verre et on examine sa limpidité. Un vernis bien préparé doit être limpide de suite ; on dit qu'il est *nif*. Dans le cas où on ne constate pas une bonne limpidité, ce qui est dû à une adjonction d'essence à trop basse température, il faut immédiatement réchauffer le vernis. Avec une grande habitude, on arrive à préparer aisément des vernis de bonne consistance ; on dit alors que le vernis est *au corps*. S'il est trop fluide, on dit que c'est un vernis *léger*, et s'il est trop épais on dit que c'est un vernis *corsé*. Quand on constate qu'un vernis est trop corsé, il suffit d'y ajouter une certaine quantité d'essence pour l'amener au corps. S'il est trop léger on l'emploie en coupage avec un vernis d'une autre opération que l'on fait intentionnellement corsé.

Dans la pratique courante, quand on commence à travailler un lot de gomme, les premières opérations permettent de déterminer facilement les proportions exactes d'essence pour toutes les opérations suivantes.

La perte en essence, due à l'évaporation de celle-ci, surtout au début de l'opération, peut être assez élevée si on ne surveille pas bien la température ; en opérant avec prudence on peut la réduire à 5 à 6 p. 100 au maximum.

C'est pour cela qu'on a imaginé des dispositifs pour récupérer une partie de l'essence qui distille. Fournier a construit une cloche spéciale à double enveloppe et à rebord intérieur où se condense l'essence. Il circule de l'eau froide dans la double enveloppe. Ce dispositif a été créé pour la fabrication des vernis à l'essence (1).

Dans le dispositif que nous avons reproduit figure 21, pour la fabrication des vernis à l'autoclave, l'adjonction d'essence se fait mécaniquement. A gauche de la figure se trouve l'autoclave, communiquant avec l'appareil à distiller ; à droite est représenté le condenseur de naphtaline et en face ce condenseur un grand réservoir

(1) Brevet français 182 096, 1887.

en partie enterré. Quand la naphtaline a été chassée par distillation, on lève le couvercle de l'appareil à distiller, appareil muni d'un agitateur mécanique, on ajoute l'huile, on cuit et on coule la masse dans le réservoir inférieur, également muni d'un agitateur mécanique. L'essence est amenée d'un réservoir avec compteur.

Filtration et conservation. — Quand le vernis a été siccativé à chaud, il est tout à fait terminé après l'adjonction de l'essence. On lui fait subir un tamisage en le faisant couler sur une

Fig. 24. — Adjonction de l'essence.

toile métallique qui arrête les plus grosses impuretés, en particulier les débris de bois et les débris végétaux des gommes de qualité ordinaire. On retrouve même souvent sur le tamis des parties de gomme non solubilisée. Ceci arrive surtout quand on a fondu un mélange de gommes. Les vernis ainsi filtrés contiennent encore en suspension quantité d'impuretés et de siccatifs en excès qui ne peuvent se déposer que très lentement.

Ce dépôt se fait dans les réservoirs où l'on conserve les vernis tamisés. Ces réservoirs sont de dimensions variables, selon l'importance de l'usine; ils sont carrés ou ronds, avec couvercles mobiles et robinets à hauteurs différentes. Les réservoirs carrés tiennent

moins de place, mais sont d'un nettoyage plus difficile que les réservoirs ronds.

A propos des propriétés des vernis, nous examinerons l'influence du temps sur les modifications que subissent les vernis gardés en réservoir.

Quand un réservoir est vide, on trouve, au fond, un dépôt plus ou moins épais et sans grande valeur. On pourrait tirer un meilleur parti de ces dépôts que celui qui consiste à les vendre pour faire des enduits pour bâches, en les traitant par une quantité convenable de dissolvant et en les faisant passer ensuite au filtre-presse.

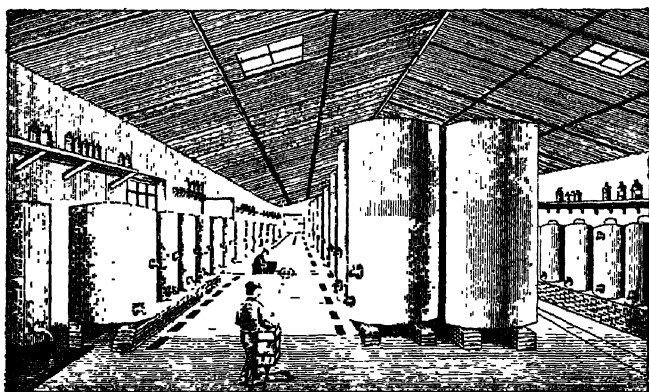



Fig. 25. — Magasin à vernis (1).

On peut d'ailleurs réduire ces dépôts à peu de chose en faisant suivre le premier tamisage d'un passage au filtre-presse. Nous avons employé cette méthode pour les vernis fins et les résultats obtenus sont parfaits à condition d'utiliser un filtre-presse bien étudié pour ce cas spécial et en filtrant les vernis dans une pièce bien chauffée.

Pour faciliter la filtration, on a proposé de remplacer la toile filtrante des filtres-presses par une couche de chlorure de sodium, de chlorure de calcium ou de chlorure de magnésium (2). Le sel granulé est placé dans le filtre-presse et le vernis y est chassé au moyen d'une pression d'air ou d'acide carbonique.

(1) Usine des vernis *Astral* à Saint-Denis.
(2) D. R. P. 189 514.

Siccativation des huiles.

Nous avons vu qu'on pouvait employer pour dissoudre la gomme solubilisée une huile siccativée.

L'huile de lin crue donnerait un vernis qui sécherait beaucoup trop lentement. On augmente la siccativité naturelle de l'huile par divers traitements et, en particulier, en la cuisant avec des composés métalliques, d'où le nom primitif d'*huiles cuites* donné aux huiles dont on augmente la siccativité.

Dans l'historique, nous avons rappelé comment les vieux auteurs opéraient.

En 1772, de Machy présentait à l'Académie un mémoire sur la manière de rendre l'huile siccative et Wattin a décrit la méthode (1) qui consistait à faire bouillir doucement :

	Kilos.
Huile de lin	9,790
Litharge	0,153
Céruse calcinée	0,153
Terre d'ombre	0,153
Talc	0,153

Quand l'écume passait au roux, tout en diminuant, l'opération était terminée. C'est une cuisson en présence d'une assez faible quantité de siccativants et Tingry, un peu plus tard, donne déjà des proportions différentes (2).

	1	2
	Kilos.	Kilos.
Huile de lin	3,913	4,891
Litharge	0,366	0,458
Céruse calcinée	0,030	—
Acétate de plomb calciné	0,030	—
Sulfate de zinc	0,030	0,114

Tingry fait remarquer avec raison que le talc est inutile, puisque c'est un corps inerte. Il critique, avec moins de raison, l'emploi de la terre d'ombre qui est une substance encore employée de nos jours, en raison du manganèse qu'elle contient. Tingry a indiqué d'employer jusqu'à 20 p. 100 de litharge. Il surveillait la cuisson

(1) L'art du peintre, 1773, p. 91 et 197.
(2) Traité théorique et pratique sur les vernis, 1803, t. I, p. 117.

à l'aide d'un oignon ou d'une gousse d'ail dont le rissolement indiquait la fin de la cuisson.

Pour les huiles pâles, mais peu siccatives, Tingry employait le sulfate de zinc, en présence d'eau. L'ébullition était prolongée jusqu'au départ de toute l'eau employée :

	1	2
	Kilos.	Kilos.
Huile de lin..................	9.782	2.934
Sulfate de zinc.............. ..	0.611	0.305
Eau..........................	14,674	1.956

Les huiles ainsi obtenues étaient troubles assez longtemps et fort peu siccatives.

Tripier-Devaux préparait des huiles siccatives différentes selon l'emploi qu'il avait en vue (1) :

A. *Huiles préparées pour la peinture.* — L'huile crue était exposée au soleil, en couche mince, sur une plaque de plomb. Quelquefois même l'huile était simplement exposée au soleil dans des flacons de verre. En chauffant quelques heures aux environs de 300°, Tripier-Devaux obtenait une huile plus épaisse qu'il appelait *huile forte.*

B. *Huiles préparées pour les vernis.* — Même procédé d'exposition au soleil sur plaques de plomb recouvertes de sel de Saturne ou de litharge, en employant de 60 à 120 grammes de composé métallique par kilogramme d'huile. Par la chaleur, chauffer à 200° pendant huit heures, en présence de dix oignons et de $1^{kgr}.500$ de pain coupé par 100 kilogrammes d'huile. On retirait les oignons quand ils étaient rissolés et le pain quand il était frit.

La même cuisson était encore pratiquée, dans les mêmes conditions, en ajoutant 3 p. 100 de litharge ou 2 p. 100 d'étain filé.

C. *Huiles siccatives très oxydées.* — Tripier-Devaux reconnaît la valeur de la terre d'ombre qu'il emploie pour les huiles très siccatives, en ajoutant même qu'il est impossible, sans terre d'ombre, de préparer une huile très siccative, mais il déclare la terre d'ombre inutile pour les huiles à vernis. Pour les huiles très oxydées il augmente la proportion des composés métalliques :

(1) Traité sur l'art de faire les vernis, 1845, p. 131 et suivantes.

	Kilos.	Kilos.	Kilos.
Huile de lin............	105 à 110	105 à 110	105 à 110
Litharge en poudre.....	6,250	6.250	10
Terre d'ombre..........	»	3.0	»
— calcinée...	»	»	7.500

Dans le traité de Violette on retrouve les procédés de Tripier-Devaux et un très important mémoire de Chevreul. Violette indique la cuisson des huiles uniquement en présence de peroxyde de manganèse, à la dose de 6 à 10 p. 100 (1). Le mémoire de Chevreul demande à être résumé, car dans ce travail Chevreul a examiné tous les facteurs qui interviennent dans le phénomène du séchage de l'huile (2).

Une peinture à l'huile sèche mieux dans l'oxygène que dans l'air ; elle ne sécherait pas dans l'acide carbonique, ce qui permet à Chevreul d'écrire : « On voit combien l'expression de sécher est empirique, puisque la peinture, loin de perdre quelque chose, absorbe de l'oxygène, tandis que l'expression de sécher signifie qu'un corps humecté d'un liquide perd ce liquide par évaporation. »

En mettant en contact avec de l'oxygène de l'huile de lin et de l'huile de lin siccativée au manganèse, en opérant sous une cloche graduée, Chevreul a constaté les absorptions suivantes :

	2 c. c. d'huile de lin.	2 c. c. d'huile de lin manganésée.	1 c. c. 56 huile de lin 0 c. c. 44 huile de lin manganésee.
Absorption après :			
3 jours........	1,181	0,300	3.260
10 —	1,818	3.250	8,956
20 —	2,272	8,750	20,608
30 —	2,545	21,450	30,826

D'après ces résultats, il semblerait qu'il est inutile et qu'il est même nuisible d'employer au delà d'une certaine proportion de manganèse, puisque le mélange de la troisième colonne a un pouvoir absorbant supérieur à celui de l'huile de lin manganésée.

Quand on ajoute de la céruse à l'huile de lin, elle sèche plus vite,

(1) Guide pratique de la fabrication des vernis, 1865, p. 298.
(2) Recherches expérimentales sur la peinture à l'huile (*Ann. de phys. et de chim.*, 1856).

mais si on remplace la céruse par du blanc d'antimoine, on retarde le séchage de l'huile.

Le support sur lequel on fait sécher l'huile a également une grande importance. Le tableau suivant indique le nombre de jours nécessaire selon le support et le mélange :

	Huile de lin.	Huile de lin et céruse.	Huile de lin et blanc de zinc.
Cuivre	5	2	2
Laiton	2	2	3
Zinc	3	3	4
Fer	3	3	3
Plomb	1	2	1
Porcelaine vernissée	4	5	4
— non vernissée	3	3	4
Verre	3	3	4
Plâtre	4	3	4
Sapin	15	9	9
Peuplier	9	5	10

Il y a, dans ce tableau, un résultat curieux à constater : sur plomb, le mélange huile et blanc de zinc sèche plus vite que le mélange huile et céruse.

L'addition d'essence de térébenthine à l'huile de lin fait sécher plus vite.

L'action seule de la chaleur augmente la siccativité de l'huile. Une huile crue séchant en six jours sur verre, sèche en quatre jours quand on la chauffe pendant six heures à 70-80°. Si on la fait bouillir pendant trois heures avec 10 p. 100 de litharge, elle sèche encore plus vite que l'huile chauffée ; pourtant, si on prolonge l'ébullition pendant cinq heures, l'huile sèche moins vite qu'après trois heures d'ébullition. Chevreul prétend avoir obtenu une huile séchant en douze heures simplement en la chauffant à 80° avec 10 p. 100 de bioxyde de manganèse ; si on fait bouillir, l'huile ne sèche plus qu'en deux jours.

Il semblerait donc qu'il y a intérêt à ne cuire qu'aux environs de 80° : la pratique industrielle n'a pas confirmé ces constatations.

Siccativation par la chaleur. — La simple action de la chaleur permet, comme l'a monté Chevreul, d'augmenter le pouvoir siccatif de l'huile. Quand on soumet l'huile de lin à des

températures comprises entre 150° et 300°, en surveillant très attentivement l'opération, on obtient des huiles peu colorées et d'autant plus épaisses que l'action de la chaleur a été plus prolongée. Tripier-Devaux employait ces huiles pour préparer des vernis peu colorés. Ce sont ces huiles qui constituent les vernis employés pour la préparation des belles encres d'imprimerie. On peut obtenir ainsi :

		P. 100
Vernis faible	Perte	3
— moyen	—	6
— fort	—	12
— mordant	—	16

Le vernis faible est à peine plus corsé que l'huile de lin crue ; le vernis fort a une consistance pâteuse et le vernis mordant est presque solide.

Pour bien réussir ces cuissons, il faut des huiles très pures et bien reposées. Les huiles de lin de pays conviennent particulièrement.

On a proposé d'opérer cette cuisson en présence d'oxygène, dans un appareil clos, avec agitateur (1). L'oxygène est amené par un serpentin placé à la partie inférieure. Une double enveloppe permet de chauffer l'huile.

Antérieurement, on avait utilisé l'air, l'oxygène ou l'ozone, envoyés à l'aide d'une pompe dans un appareil clos (2). L'air ozoné avait été employé également sur l'huile contenant un peu de vernis et contenue dans des vases étroits et hauts, chauffés par circulation de vapeur (3).

L'usage du vide a été breveté en Allemagne (4). On commence à 150-180° ; au bout d'une heure, on monte à 200-250° et on se maintient à cette température pendant une heure. On porte ensuite à 300-310° pendant un temps variable avec la consistance que l'on désire obtenir. Les produits épais ne sont colorés qu'en jaune pâle.

La cuisson à l'abri de l'air conduit aux mêmes résultats si on

(1) Brin, Brevet français 181 662, 1887.
(2) Plummerer, Brevet français 130 544, 1879.
(3) Schrader et Dumeke, Brevet français 128 880, 1879.
(4) D. R. P. 181 193, 1906.

entraîne les vapeurs dégagées à l'aide d'un courant de gaz inerte, ou en produisant une aspiration (1).

Lewkowitsch a donné le nom *d'huiles polymérisées* aux huiles que l'on obtient par simple chauffage, en présence ou non d'agents de condensation, et il a fait connaître leurs caractéristiques :

	D_{15}	Indice de saponification.	Indice d'iode.
Huile de lin brute.....	0,9321	194.8	169.0
Vernis faible..........	0,9661	196,9	100,0
— moyen.........	0,9721	197,5	91,6
— fort...........	0,9741	190,9	86,7
— extra-fort.....	0,9780	188,9	83,5

Avec d'autres huiles siccatives que l'huile de lin, Lewkowitsch a obtenu les résultats suivants (2) :

	Indice de saponification.	Indice d'iode.
Huile d'abrasin..................	193,0	163,0
— — polymérisée........	205,2	107,7
— de carthame...............		143,7
— — chauffée 6 heures à 300°..........................		121,7
uile de sterculia chauffée à 240°..	184.9	76,0

Siccativation avec les oxydes métalliques. — C'est le plus ancien et le plus important mode de cuisson. De tout temps on a reconnu qu'en cuisant l'huile de lin avec de l'oxyde de plomb on obtenait une huile beaucoup plus colorée, mais beaucoup plus siccative. Thorps a étudié l'action des divers oxydes métalliques, en chauffant dans un verre de Bohême 50 centimètres cubes d'huile (3). Du long tableau publié par l'auteur nous retirons les indications suivantes :

		Heures.	Séchage.	Couche.
Litharge..........	1 gr. à 220°	2,15	6 heures	Incolore
	0 gr. 2 à 250°	—	10 —	—
Minium...........	1 gr. 024 à 280°	2,30	24 —	Très colorée
Peroxyde de plomb.	1 gr. 072 à 220°	1,30	Plusieurs jours.	—
Oxyde de zinc......	0 gr. 500 à 250°	2.15	45 heures	Incolore

(1) Lippert et Rogovin, Brevet français 344 233, 1903.
(2) Huiles, graisses et cires, t. III, p. 1545 et suivantes.
(3) *Mon. scient.*, 1891.

Industriellement, on emploie la litharge et le bioxyde de manganèse.

Nous avons donné plus haut les proportions indiquées par les auteurs anciens. Celles indiquées par les auteurs modernes sont également très différentes, comme le montre le tableau ci-dessous :

	Huile de lin.	Litharge.	Litharge pour 100 d'huile
	Kilos	Kilos	
(1)	25	4,750	19
(2)	200	20,0	10
(3)	50	2,0	4
(4)	25	4,750	19
(5)	100	3 à 8	3 à 8
(6)	100	4 à 5	4 à 5

Remarquons tout d'abord que la saponification complète de l'huile, transformée ainsi en linoléate de plomb, exigerait 36.4 p. 100 de PbO.

On retrouve, dans le tableau précédent, des proportions analogues à celles données par les vieux auteurs.

Les chiffres d'Andès constituent une bonne moyenne car, en réalité, tout dépend du but que l'on poursuit : dans certains cas, une faible proportion de siccativants sera nécessaire, tandis que, dans d'autres cas, il conviendra de l'augmenter sérieusement. Enfin, l'addition de terre d'ombre, qui introduit du manganèse, est une chose excellente.

La litharge est placée dans des camions perforés ou dans un sac en toile métallique. On remplace quelquefois la litharge par un mélange de litharge et de minium.

L'opération se pratique dans une chaudière métallique, noyée dans un foyer en maçonnerie.

La chaudière est chauffée par les gaz produits par un foyer et qui sont éliminés ensuite par une cheminée. On peut recouvrir la chaudière d'un couvercle, manœuvré par une chaîne.

(1) Halphen, Couleurs et vernis.
(2) Naudin, Fabrication des vernis.
(3) Livache, Vernis et huiles siccatives, d'après Andès.
(4) R. Lemoine et du Manoir. Manuel pratique de la fabrication des couleurs.
(5) Villon, Les corps gras.
(6) Goúillon, Traité de la fabrication des vernis.

Pendant toute la durée de l'opération, on remue énergiquement.

Ce mode de cuisson à feu est pour ainsi dire général ; la conduite du feu est facile et, en employant un bon thermomètre à gaine métallique, on suit aisément l'opération, en évitant les coups de feu, toujours très nuisibles. Le couvercle mobile permet d'arrêter les incendies en cas d'accident. Il faut une aération bien comprise, car

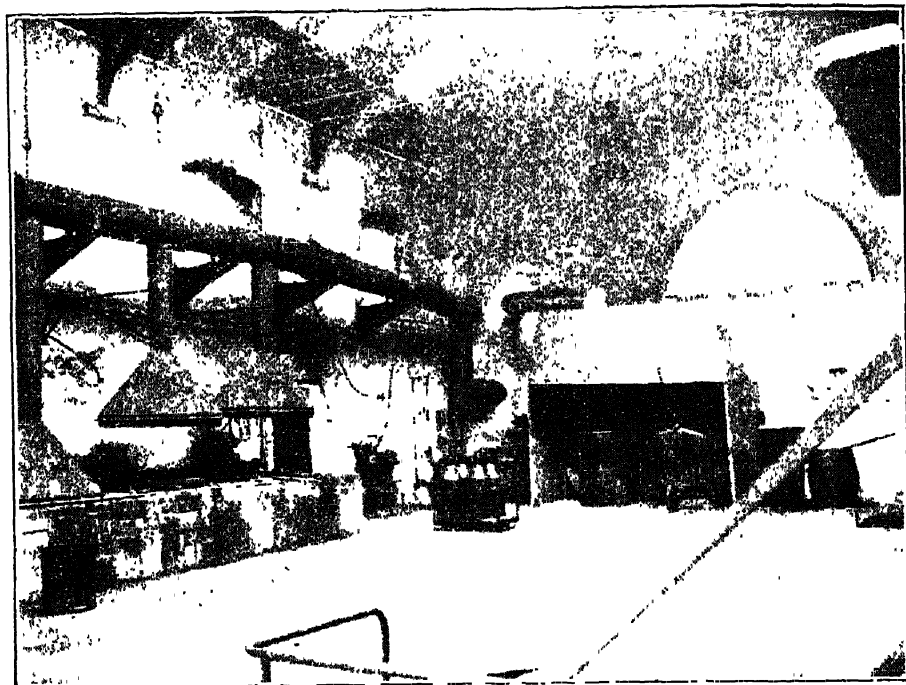



Fig. 26. — Cuisson des huiles (1).

les vapeurs qui se dégagent pendant la cuisson sont inflammables.

On a recommandé, mais sans grand succès, l'emploi de l'air chaud et la vapeur surchauffée, en utilisant des chaudières à double fond ou à serpentin.

Il est certain qu'on éviterait ainsi les dangers d'incendie et qu'on obtiendrait des huiles peu colorées, mais les difficultés de réalisation technique sont assez grandes, en raison de la température élevée nécessaire dans bien des cas.

Voici quelques formules industrielles pour la préparation d'huiles cuites:

(1) Installation des vernis *Ashal* à Saint-Denis.

Huile cuite ordinaire.

	Kilos.
Huile de lin	100
Litharge	6

Quand l'huile est portée à 150°, on ajoute la litharge peu à peu, on remue bien et on monte progressivement jusqu'à 230-240°.

Huile cuite corsée.

	Kilos.
Huile de lin	100
Litharge	10,250
Terre d'ombre	0,750

Opérer comme ci-dessus. Après introduction de la litharge, on monte à 250°, on ajoute la terre d'ombre et on porte à 270°. On continue à cuire à cette température jusqu'à consistance désirée.

Huile cuite claire.

	Kilos.
Huile de lin	100
Minium de plomb	1,750
Terre d'ombre	1,500
Chaux vive	1,500

Quand l'huile est à 170°, on ajoute le minium, puis la terre d'ombre, en faisant monter lentement le température jusqu'à 230-240°. Après avoir retiré du feu, on ajoute la chaux vive en remuant bien.

Siccativation avec les sels métalliques minéraux. — On a employé un grand nombre de sels métalliques minéraux, mais les plus importants sont toujours ceux du plomb et du manganèse. La céruse, dont certains auteurs ont donné comme quantité nécessaire de 12 à 18 p. 100, s'emploie avec un feu modéré ; il se produit une mousse et on arrête la cuisson quand cette mousse a disparu.

Le borate de manganèse a été utilisé par Barruel et Jean à raison de 0,10 à 0,13 p. 100. On malaxe le borate avec un peu d'huile, on ajoute la pâte à l'huile et on porte à l'ébullition pendant un quart d'heure environ. Quand on veut une huile véritablement

siccative, il faut employer une proportion bien plus élevée de borate. Les huiles obtenues sont brun foncé. Thorps (*loc. cit.*) a indiqué comme suit l'action des sels métalliques minéraux :

		Heures.	Sèche en	Couche
		—	—	—
Sulfate de zinc....	1 gr. 5 à 230°	2,00	45 heures.	Jaune.
Borate de zinc....	0 gr. 5 à 240°	1,30	46 —	Incolore.
Borate de manganèse.........	1 gr. 625 à 220°	2,15	20 —	—
Sulfate de manganèse...........	1 gr. 720 à 240°	2,00	40 —	—
Borate de plomb..	1 gr. 105 à 220°	1,30	20 —	Colorée.
Carbonate de plomb.........	1 gr. 197 à 225°	2,00	10 —	—
Chlorure de plomb.	1 gr. 247 à 250°	2,30	24 —	—

Harner a proposé l'usage des plombates de baryte, de strontiane et de chaux.

M. Sidow a recommandé l'emploi du nitrate d'ammonium. On chauffe l'huile un peu au-dessous de 300°, en présence de nitrate d'ammonium ; celui-ci se décompose et la siccativation est due à l'action de l'oxyde d'azote. L'huile ainsi obtenue est brune et sèche en dix à douze heures à la température ordinaire.

Siccativation avec les sels métalliques organiques. — J. Castelaz a employé l'oxalate de manganèse (1) qui se décompose dans l'huile chauffée à 150°. On opère comme avec le borate, mais en chauffant plus lentement et on emploie de 3 à 5 p. 100 d'oxalate. La coloration des huiles obtenues est brun clair.

D'après Thorps (*loc. cit.*), les divers sels organiques donnent :

		Heures.	Sèche en	Couche
		—	—	—
Acétate de manganèse........	0 gr. 500 à 250°	2,00	20 heures.	Très colorée.
Citrate de manganèse........	1 gr. 500 à 230°	1,30	24 —	Noire.
Oxalate de manganèse........	1 gr. 000 à 240°	2,45	48 —	Jaune.
Oxalate de plomb.	1 gr. 323 à > 300°	2.15	Sèche pas.	Très colorée.
Tartrate de plomb.	1 gr. 600 à 270°	2.15	24 —	—
Acétate de zinc..	1 gr. 000 à 250°	2,15	40 —	Incolore.
Citrate de zinc...	1 gr. 500 à 230°	2,30	36 —	—

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1888.

Les sels de plomb, de manganèse et de cobalt des acides résiniques et des acides des huiles végétales constituent des siccatifs de plus en plus employés. Hartley avait déjà recommandé l'usage du résinate et du linoléate de manganèse pour obtenir des huiles siccativées pâles (1).

La siccativation des huiles à l'aide du résinate ou du linoléate de manganèse se fait à températures modérées, et c'est la raison pour laquelle les huiles obtenues sont peu colorées. Sternberg a montré qu'en opérant à 160°, il convenait, pour le linoléate de manganèse, de ne pas dépasser une teneur de 0,10 p. 100 en oxyde de manganèse ; au-dessus de cette teneur on constate une diminution de siccativité.

Avec le linoléate de plomb, au contraire, la siccativation augmente quand la teneur en oxyde augmente. L'emploi simultané du linoléate de plomb et du linoléate de manganèse est préférable. Le maximum de siccativation est obtenu avec les teneurs suivantes : 0,23 p. 100 d'oxyde de plomb et 0,05 p. 100 d'oxyde de manganèse (2).

Les résinates de cobalt et les linoléates de cobalt constituent d'excellents siccativants. Nous avons donné les proportions à employer en parlant de leur fabrication.

En partant d'une huile de lin crue, ayant un indice d'iode de 158, M. Guedras a obtenu, avec le résinate de manganèse, les résultats suivants (3) :

Résinate de manganèse.	Température.	Siccativité.	Chiffre d'iode.
—	—	—	—
P. 100		Heures.	
2	120	10	379
5	130	8	511
10	160	6	511

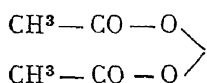
Laurie, en employant 2 p. 100 de résinate de manganèse et 2 p. 100 de borate de manganèse, a préparé des huiles séchant respectivement en sept heures et neuf heures. Le résinate de manganèse est donc plus actif que le borate (4).

(1) Quelques faits relatifs à la cuisson des huiles (*Mon. scient.*, IX, p. 717).
(2) *Farben Zeit.*, 1907, p. 669.
(3) Recherches sur la chimie des vernis (*Revue chim. pure et app.*, mars 1907, p. 93).
(4) *The Oil and colours Trad. Journ.*, n° 481, 1908.

A. Gardner est arivé à préparer de l'huile de soja presque aussi siccative que l'huile de lin en opérant ainsi : chauffer l'huile et la souffler puis y dissoudre : 0,03 p. 100 de linoléate de manganèse ; 0,30 p. 100 de linoléate de plomb et 0,01 p. 100 de linoléate de cobalt (1).

L'acétate de cobalt permet également d'obtenir une huile siccative peu colorée, à la faible dose de 1 p. 100 et à une température ne dépassant pas 130°.

Siccativation avec les peroxydes organiques. — Un grand nombre de corps organiques sont capables de donner des peroxydes et on a proposé de les employer pour décolorer et siccativer les huiles. Le type de ces peroxydes et le peroxyde d'acétyle :

$$\begin{matrix} CH^3 - CO - O \\ CH^3 - CO - O \end{matrix} \Big>$$

Le peroxyde de l'acide benzoïque a été préparé en Allemagne et vendu sous forme de poudre blanche appelée *lucidol*. On l'a surtout proposé pour décolorer les huiles, car, à faible dose, il augmente peu la siccativité.

On l'emploie à la dose de 0,10 à 0,20 p. 100. Il se dissout dans l'huile à 80°. Si l'on chauffe jusqu'à 100°, il dégage lentement de l'oxygène qui blanchit et siccative. Bien que l'huile ainsi obtenue ait un ton bronzé en couche épaisse, elle donne, avec les couleurs blanches, une pâte non teintée.

Ainsi que nous l'avons dit, il ne convient de retenir ce procédé que comme procédé de décoloration.

Siccativation par la lumière ultra-violette. — Ce mode de siccativation des huiles a été breveté en Allemagne (2). D'après M. Genthe, la cuisson avec des composés métalliques a pour résultat de hâter la formation d'un corps ayant les caractères d'un peroxyde et se formant aux dépens de l'huile et de l'oxygène, peroxyde provoquant la polymérisation et l'oxydation. Les rayons ultra-violets permettent d'arriver au même résultat, sans colorer les huiles.

(1) *Rev. des prod. chim.*, janv 1920, d'après *Journ. Soc. chim. ind.*, 1919, 23, 833 A.
(2) Emploi de la lumière ultra-violette pour la fabrication des huiles siccatives (*Rev. scient.*, I, 1909, p. 500).

Le procédé Genthe a été monté à l'usine de Langeloheim, en utilisant la lampe à vapeur de mercure Cooper Hervitt et un verre spécial, laissant passer toutes les radiations, l'*uvioglass*. Dans un bac où sont réparties vingt uviolampes à tube en U, on verse 1000 kilogrammes d'huile de lin. L'huile est d'abord chauffée à 80°, puis on fait barboter des bulles d'air comprimé à 0,3 atmosphère et on allume les lampes. On évite de porter les lampes à 80° en les entourant d'un tube en uvioglass et en faisant passer l'air entre la lampe et le tube.

Il faut, paraît-il, 6 kilowatts-heure pour fixer 50 kilogrammes d'oxygène à 1000 kilogrammes d'huile.

L'huile est d'abord décolorée puis siccativée. Si on prolonge l'action elle devient de plus en plus épaisse. On peut obtenir ainsi des huiles très épaisses; toutefois, sur une collection complète de ces huiles, nous avons remarqué que l'huile se colore à partir d'une certaine consistance. Les huiles très épaisses sont rouge clair.

Siccativation à froid. — Chevreul préparait à froid une huile siccative en faisant simplement couler l'huile en couche mince sur des plateaux en plomb.

L'acide chlorhydrique, à raison de 2 p. 100, permet d'augmenter légèrement le pouvoir séchant de l'huile. On chauffe un peu et on lave à fond l'huile qui surnage.

Dullo a employé l'acide chlorhydrique en présence de bioxyde de manganèse (1) :

	Kilos.
Huile	250
Bioxyde de manganèse	7,500
Acide chlorhydrique	7,500

L'opération se fait dans une chaudière en cuivre et on agite avec une spatule en zinc, pendant deux heures. On décante l'huile après un repos suffisant.

Nous avons siccativé de l'huile de lin par ce procédé. L'huile obtenue est peu colorée, sèche bien en surface en peu de temps, mais sèche à fond très lentement La pellicule obtenue ne tarde pas à rider.

(1) *Bull. Soc. chim.*, I, 1866, p. 351.

Le procédé préconisé par M. Livache est bien plus intéressant. Il consiste à employer le plomb divisé (1).

« Pour 100 kilogrammes d'huile de lin, la préparation et les proportions sont les suivantes : dans 15 litres d'eau on dissout 3 kilogrammes de nitrate de plomb ; on ajoute 6 à 7 centimètres cubes d'acide nitrique, puis des lames de zinc (600 gr. environ). Le plomb précipité est mis dans de grands entonnoirs, fermés à la partie inféreure au moyen de tampons de fibres de bois ou mieux de varech ; on lave *rapidement* en versant de l'eau, puis on verse doucement une petite quantité d'huile, qui déplace l'eau imbibant la masse poreuse du plomb précipité ; lorsque l'huile sort bien limpide à la base de l'entonnoir, et que, par conséquent, toute l'eau a été déplacée, on verse la bouillie ainsi obtenue dans le récipient contenant 100 kilogrammes d'huile, et on soumet à une agitation fréquente. »

L'huile ainsi obtenue ne contient que du plomb ; en l'agitant pendant plusieurs jours avec 1kg,500 de nitrate de manganèse, on y introduit ce métal. Mais comme il y aurait un inconvénient à laisser dans l'huile un sel déliquescent comme le nitrate de manganèse, on termine par une addition de 0kg,750 d'oxyde de plomb précipité sec. L'huile uniquement préparée au plomb sèche en vingt-quatre heures ; celle au plomb et au manganèse sécherait en six heures.

Villon a décrit l'emploi industriel de ce procédé en faisant usage de tonneaux séparés par une cloison en bois percée de trous. Les fonds sont également percés d'un trou pour le passage de l'air. Dans un des compartiments, on place le zinc garni de plomb divisé et on ne remplit les fûts qu'à moitié. On manœuvre les fûts une fois par jour (2).

Théorie et remarques sur la siccativation. — Nous avons vu l'influence qu'exercent les composés métalliques, en particulier les oxydes de plomb et de manganèse et les sels de cobalt. Meister a d'ailleurs prétendu que tous les métaux accélèrent la dessiccation de l'huile de lin. Il les range dans l'ordre suivant : Mn, Pb, Zn, Ca, Cu, Co, Fe, Pt, Ag, Sr, Cd, Ni, Au, Al, Mg, Ba, Sn, Cr, Hg, Bi (3).

(1) Vernis et huiles siccatives, p. 225.
(2) Les corps gras, p. 147.
(3) W. Fahrion, L'analyse et la chimie des corps gras en 1909 (*Bull. Soc. chim.*, II, 1910, p. 698).

Le moyen le plus simple d'expliquer l'action des oxydes métalliques consiste à admettre la formation de linoléate de plomb

M. Livache a fait observer que le linoléate de plomb devient cassant et friable, ce qui n'a pas lieu pour la couche d'huile siccativée, et que l'acide linoléique séchait moins vite que la linoxine.

En remplaçant le plomb par le manganèse, à l'aide de la méthode préconisée par lui, M. Livache est arrivé à conclure que ces deux métaux jouaient le rôle de catalyseurs, prenant continuellement l'oxygène de l'air pour l'apporter à l'huile et produire ainsi une oxydation beaucoup plus rapide.

Ainsi, une huile au manganèse étalée en couche mince commence par se colorer, en raison d'une oxydation plus élevée du manganèse. Le manganèse cédant son oxygène à l'huile, la coloration va ensuite en diminuant et finit par disparaître.

En substituant au plomb et au manganèse d'autres métaux, M. Livache est arrivé aux conclusions suivantes (1) :

« J'ai fait de nombreux essais, en opérant par cette voie détournée, et j'ai constaté les résultats suivants, au point de vue de la dessiccation plus ou moins rapide à l'air de l'huile obtenue: Si l'on part d'une huile à base de plomb, qui, étalée en couche mince sur une lame de verre, sèche en vingt-quatre heures, on obtient, en substituant le manganèse au plomb, une huile qui, placée dans les mêmes conditions, sèche complètement en cinq ou six heures ; en substituant au plomb le cuivre, le zinc, le cobalt, l'huile obtenue ne sèche qu'en trente à trente-six heures ; enfin les huiles obtenues en substituant au plomb le nickel, le fer, le chrome, etc., ne sont complètement sèches qu'après quarante-huit heures. »

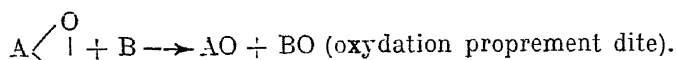
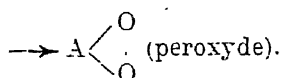
Desalme et Pierron ont résumé une théorie plus moderne de la siccativation, basée sur l'action des peroxydes organiques (2).

Les acides gras non saturés à plusieurs doubles liaisons peuvent également donner des peroxydes au contact de l'air.

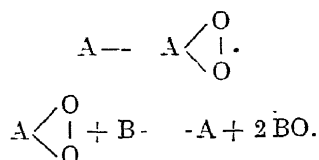
Engler et Wohler expriment ainsi ce qui se passe pour déterminer l'oxydation d'une substance donnée B, qu'ils appellent *accepteur* par un *auto-oxydateur*, qu'ils appellent A :

(1) *C. R.*, décembre 1883.
(2) Couleurs et vernis, p. 40.

$$\longrightarrow A\langle^{O}_{O} \text{ (peroxyde).}$$

$$A\langle^{O}_{|} + B \longrightarrow AO + BO \text{ (oxydation proprement dite).}$$

Certains métaux, en particulier le plomb et le manganèse, employés sous forme de sels (résinates ou linoléates), font sécher l'huile de lin en jouant le rôle d'auto-oxydateurs :

$$A \text{---} \quad A\langle^{O}_{O} .$$

$$A\langle^{O}_{O} + B \text{-} \quad \text{-} A + 2BO.$$

On sait que, dans ce cas, l'auto-oxydateur cède tout son oxygène, ce qui permet de ne faire usage que d'une quantité relativement faible.

Les sels de manganèse agissent non seulement comme auto-oxydateurs, mais ils favorisent encore la formation de peroxydes organiques.

L'essence de térébenthine se transforme également en peroxyde au contact de l'air, deux atomes d'oxygène se fixant sur la double liaison. C'est pourquoi, dans les vernis, où l'on trouve un mélange d'huile de lin et d'essence de térébenthine, cette dernière, en dehors de son rôle de dissolvant, joue encore un rôle important par suite de sa transformation en peroxyde agissant sur le mélange.

Cette théorie de la siccativation de l'huile de lin est fort simple : les glycérides non saturés et à plusieurs doubles liaisons se transforment en peroxydes qui oxydent à leur tour l'huile de lin.

Tous les moyens de siccativation employés ont pour but d'activer cette réaction qui est lente par elle-même. Le manganèse, en particulier, agit comme auto-oxydateur quand il est employé avec le plomb qui a le même pouvoir. A l'état de traces, le manganèse agit en outre comme ferment transformant facilement certains corps, comme l'essence de térébenthine, en peroxydes organiques. Certaines radiations lumineuses favorisent la formation des peroxydes : c'est ce qui explique l'action des lampes Uviol dont nous avons parlé plus haut.

En examinant l'action des savons métalliques sur l'huile de lin, MM. Mackey et Ingle sont arrivés aux conclusions suivantes :

« Un métal existant sous une forme soluble à plus d'un état d'oxydation agit comme *siccatif*, ou porteur d'oxygène, à condition que les sels des oxydes les plus bas soient plus stables que les sels des oxydes les plus hauts. Plus un métal possède d'états d'oxydation, plus son action catalytique est grande. »

Leur méthode d'examen consiste à imprégner de l'ouate de coton avec l'huile traitée, placer dans un appareil et à noter le nombre de minutes au bout desquelles latempérature arrive à 200° (1).

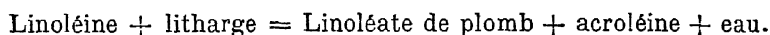
M. A. Davidson a étudié méthodiquement la siccativation de l'huile de lin, au moyen des sels de plomb et de manganèse (2).

En opérant sur un même poids d'huile de lin, en portant rapidement la température à 260° et en ajoutant peu à peu les siccatifs, après trente minutes d'action, puis en couvrant immédiatement le vase où la cuisson a eu lieu, l'auteur a obtenu les résultats suivants avec les composés du plomb :

	P. 100	Solubilité du siccatif.	Couleur de l'huile cuite.	Viscosité.
	—	—	—	—
Oxyde de plomb....	2,0	Soluble.	Brune.	325
Minium...........	2,1	—	—	209
Acétate de plomb...	3,4	—	Brun clair.	276
Borate de plomb...	3,4	Douteuse.	Presque noire.	316
Oxalate de plomb..	2,7	Peu soluble.	Jaune pâle.	276

L'huile crue avait une viscosité de 230.

Pendant la cuisson de l'huile au plomb, l'huile n'absorbe guère que 2,20 p. 100 de PbO ; si on admettait une saponification totale sous forme de linoléate de plomb, l'huile devrait absorber 36,40 p. 100 de PbO. En fait on peut admettre une saponification partielle donnant lieu à l'équation suivante :

Linoléine + litharge = Linoléate de plomb + acroléine + eau.

Gardner a donné comme pourcentages les meilleurs pour la cuisson de l'huile : 0,50 p. 100 de PbO et 0,25 de MnO^2.

(1) L'oxydation des huiles en présence de catalyseurs solubles métalliques (*Rev. de chim. ind.*, mai 1918, d'après *Soc. chim. ind.*, 1917).

(2) Conférence devant The Paint and Varnish Society, 1911 (*Rev. de chim. ind.*, sptembre 1911, p. 273).

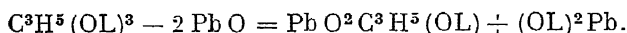
Dans les expériences de Dawdson, les huiles siccativées par addition de siccatifs en solution, en proportions connues, sont laissées dix-huit heures à 37°.8, puis filtrées et étendues sur verre. Le séchage se fait dans une étuve noire où circule un léger courant d'air et où la température est maintenue à 37°,8. On considère la pellicule comme sèche quand le doigt laisse une légère empreinte blanchâtre. On note le temps nécessaire pour arriver à ce point ; on prend dix minutes comme unité de temps et l'on donne un coefficient : 25 par exemple, si la dessiccation a demandé quatre heures dix minutes.

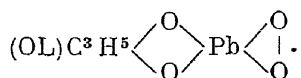
L'examen d'une huile siccativée au résinate de plomb montre que la plus grande différence est obtenue entre 0,20 et 0,40 p. 100 de PbO. Le maximum d'action siccative est atteint avec 1,5 p. 100. Au delà de cette teneur toute addition supplémentaire est inutile.

Avec le linoléate de manganèse, il y a augmentation jusqu'à la proportion de 1 p. 100 ; au delà la dessiccation est *retardée* (conclusions indentiques à celles de Sternberg).

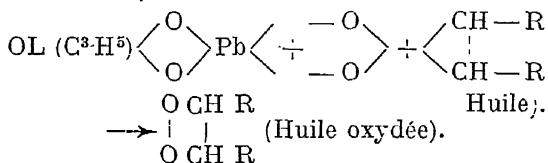
Le résinate de manganèse se comporte très sensiblement comme le résinate de plomb, mais un poids donné de MnO a *cinq fois plus* d'effet que le même poids de PbO.

H. Ingle a développé une théorie de l'action des corps siccatifs, en examinant plus particulièrement l'action du plomb. En appelant L l'acide de l'huile, on aurait :

$$C^3H^5(OL)^3 + 2\,PbO = PbO^2C^3H^5(OL) + (OL)^2Pb.$$

soit la formation d'une sorte de glycérate de plomb et de linoléate de plomb. Dans le premier composé le plomb peut fonctionner comme tétratomique et absorber l'oxygène de l'air :

$$(OL)C^3H^5\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle Pb\left\langle\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\right. .$$

Composé capable de céder son oxygène aux doubles liaisons des huiles en donnant une huile oxydée (1) :

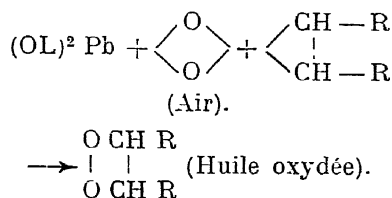
$$OL\,(C^3H^5)\left\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right\rangle Pb\left\langle\ +\ \begin{matrix}-O\\-O\end{matrix}\right\rangle + \left\langle\begin{matrix}CH-R\\|\\CH-R\end{matrix}\right. \text{Huile).}$$

$$\longrightarrow \begin{matrix}O\ CH\ R\\|\quad\ |\\O\ CH\ R\end{matrix}\quad \text{(Huile oxydée).}$$

(1) Théorie de l'action des corps siccatifs (*Rev. chim. ind.*, janvier 1919, d'après *Journ. of the S. I. of chim. ind.*, 1918).

Le linoléate de plomb agit de même :

$$(OL)^2 Pb + \left\langle \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \right\rangle + \left\langle \begin{matrix} CH - R \\ | \\ CH - R \end{matrix} \right.$$

(Air).

$$\longrightarrow \begin{matrix} O & CH & R \\ | & | & \\ O & CH & R \end{matrix} \quad \text{(Huile oxydée).}$$

L'introduction du plomb dans les huiles amène une précipitation, ce qui n'a pas lieu, en général, avec les composés du manganèse. L'examen du dépôt montre qu'il est ainsi constitué :

PbO	30.1
Acides gras	61,5
Autres matières	8,4

D'après A. Davidson, si les acides gras de ce dépôt sont des acides d'espèce non siccative, la valeur siccative de l'huile s'est améliorée pendant la cuisson.

Fokin a montré que les siccatifs au cobalt avaient une action particulièrement énergique et permettaient même de rendre siccatif du vernis à l'huile de tournesol et à l'huile de coton (1) :

	Température. — Degrés.	Augmentation de poids. — P. 100
Vernis au manganèse	15-16	5,2 en 20 h. 1/2
— —	36-38	10.6 en 1 heure.
— au cobalt (huile de tournesol)	15	0,5 en 3 heures.
Vernis au cobalt (huile de tournesol)	43-50	7.5 en 1/2 heure.
Vernis au cobalt (huile de coton).	15	4.2 en 2 heures.
— — —	40-45	8.5 en 10 minutes.
Vernis soufflé au cobalt	15	Sec. en 1 h. 1/2.
— — —	37-41	— en 35 minutes.

Le soufflage du vernis permet de le faire sécher plus rapidement. L'expérience rapportée ci-dessus a eu lieu sur un vernis contenant 0,33 p. 100 de métal.

Les siccatifs solubles sont intéressants parce qu'ils permettent de préparer des huiles siccatives à basse température.

Blackler a rappelé que C. Zoul a proposé de préparer un siccatif

(1) *Zeits. für angew. Chem.*, 1909.

très énergique en oxydant par le permanganate de potassium les acides gras de l'huile de lin et en les transformant ensuite en sels de manganèse (1).

Le meilleur siccatif, d'après Blackler, serait obtenu par un mélange de manganèse et de plomb, dans les proportions suivantes: 0,5 p. 100 Pb et 0,10 p. 100 Mn.

Les naphténates de plomb et de manganèse rendent l'huile de lin siccative, par simple dissolution à chaud, à la dose de 5 p. 100 (2).

Andès a classé les oxydants en : *oxydants énergiques*, litharge, minium, bioxyde de manganèse et borate de manganèse ; et en *oxydants faibles* : sels de plomb, sels de manganèse, sels de zinc, terre d'ombre. Il a ajouté que certains produits jadis très employés : ponce, noir animal, gypse, excréments de chien, acide borique, oignons, ail et pain étaient absolument inutiles.

Lippert a rangé comme suit les siccatifs commerciaux :

	Teneur théorique p. 100 en métal.	Teneur moyenne p. 100 en métal.	Température minimum pour siccativer l'huile
1. Hydroxyde de manganèse.	62.5	45-50	200-220°
2. Peroxyde —	52,4	45-50	200-220°
3. Litharge................	92.8	93 (?)	Conditions diverses.
4. Borate de manganèse....	»	5-22	
5. Acétate de manganèse ..	22,5	22	
6. — de plomb........	54,6	54	
7. Résinate de manganèse précipité................	7,7	7	
8. Résinate de manganèse fondu...................	5,3	2,5-4,3	Solubles à froid.
9. Linoléate de plomb......	8,9	9 (?)	
10. Résinate de manganèse et de plomb fondu...........	»	»	
11. Linoléate de manganèse.	»	»	
12. Sulfate de manganèse....			

Les numéros 1 et 2 sont les moins recommandables.

On a préconisé comme bon siccatif une dissolution de borate de manganèse dans le double de son poids de glycérine à 30° B, à 120-130° (produit breveté).

(1) De l'usage des siccatifs, communication à The Paint and Varnish Society (*Rev. chim. indust.*, février 1912).

(2) A. Renouard, *Les Matières grasses*, avril 1919.

Quand on siccative l'huile de soja par les procédés ordinaires, on obtient une huile moins siccative qu'en employant l'huile de lin.

Gardner a donné les chiffres suivants (1) :

		0,10 p. 100 de PbO.	0,50 p. 100 de PbO.	1 p. 100 de PbO.	1,60 p. 100 de PbO.
		—	—	—	—
Gain p. 100	1 jour...	0,07	1,34	1,53	1,35
	5 jours..	0,09	6,06	6,75	5,52
	12 — ..	0,09	7,54	7,70	6,47
	15 — ..	0,09	8,93	8,81	7,46
	20 — ..	0,20	9,08	9,03	7,83

		0,01 p. 100 de MnO^2.	0,05 p. 100 de MnO^2.	0,26 p. 100 de MnO^2.	0,30 p. 100 de MnO^2.
		—	—	—	—
Gain p. 100	1 jour...	0,00	0,00	0,02	0,01
	10 jours..	0,00	5,06	6,10	5,97
	20 — ..	0,05	9,07	6,78	6,51

		0,20 p. 100 PbO 0,05 — MnO^2.	0,30 p. 100 PbO 0,15 — MnO^2.	0,50 p. 100 PbO 0,25 — MnO^2.
		—	—	—
Gain p. 100	1 jour..	3,04	3,77	3,74
	8 jours.	5,96	6,43	6,47
	12 — .	6,33	6,78	6,67

Pour siccativer l'huile de Chine, M. Blakerman répand sur le fond d'un récipient 2 p. 100 d'eau, ajoute l'huile et soumet le tout à une température de 65° pendant dix à quinze heures, en agitant doucement de temps à autre. L'huile ainsi hydratée est exposée, sur de grandes surfaces, à l'action de l'air et de la lumière. La durée d'exposition doit varier de huit à dix jours (2).

Propriétés des huiles siccativées. — Les huiles cuites par la chaleur, en présence d'oxydes métalliques, ont une densité et une consistance supérieures à celles de l'huile crue. Leur coloration est rouge brun, plus ou moins foncé.

M. Livache en a donné les caractères suivants :

	Degré oleometrique (Fischer et Brix).	Densité.
	—	—
Huile crue.................	29	0,9325
— cuite au plomb.......	24	0,9433
— — au manganèse...	26	0,9389

(1) Valeur de certaines huiles pour peintures (*Les Matières grasses*, 1911, p. 2114, 2163, 2203).

(2) Perfectionnement dans les huiles employées en peinture (*Rev. des produits chim.*, 15 décembre 1908).

Nous avons trouvé :

	D_{15}	Chiffre d'iode.
Huile de lin crue..........	0,932	162,9 à 164,5
— — cuite......... (plomb et manganèse, 1,5 p. 100 d'oxyde de plomb).	0,942	171,0 à 172,7
Huile de lin cuite......... (plomb et manganèse 6 p. 100 d'oxyde de plomb).	0,959	167,6 à 169,7

Voici, d'après divers auteurs, quelques caractéristiques d'huiles cuites commerciales :

	D_{15}	Indice de saponification.	Indice d'iode.	Indice d'acide.
Très claire......	0,947	182,2	»	8,85
Épaisse.........	0,972	189,3	»	19,69
Très épaisse....	0,983	183,0	»	24,97
Claire..........		188,7	159,0	4,8
Très épaisse....		192,3	71,1	18,8

Lewkowitsch a montré que la présence d'oxydes métalliques donnait un indice d'iode trop élevé. En éliminant le métal par traitement de l'huile à l'acide, on obtient un chiffre plus faible :

	Huile cuite.	Huile cuite métal éliminé.
Indice d'iode.	173,3	169,7
	177,2	171,1

Dans la marine des États-Unis, l'huile de lin siccativée doit avoir les caractères suivants (1) :

Matière non saponifiable....	1,5	p. 100 au maximum.
Oxyde de plomb PbO......	0,2	— au moins.
— de manganèse......	0,04	— —
Nombre d'iode............	170,0	
D_{15}.....................	0,938	

Étalée sur verre, elle doit sécher en douze heures à 20°.

Le Comité de standardisation des États-Unis (pour les spécifications pour peintures) a résumé sous forme de tableaux les caractéristiques des huiles de lin crues, raffinées et cuites (2) :

(1) *Bull Soc. Encourag.*, I, 1912, p. 561.
(2) *The chem. Trad. Journ. and chem. Eng.*, mai 1919.

Huile de lin crue.

	Maximum.	Minimum
Perte p. 100 à 105-110°.......	0,2	»
Sédiments p. 100 en volume...	2,0	»
D_{15}	0,936	0,932
Chiffre de saponification.......	195,0	189,0
Insaponifiable p. 100..........	1,5	»
Chiffre d'iode.................		170,0

La couleur ne doit pas être plus foncée que celle d'une solution fraîche renfermant 1 gramme de bichromate de potasse dans 100 centimètres cubes d'acide sulfurique pur 66°B.

Huile de lin raffinée.

	Maximum.	Minimum.
Perte p. 100 à 105-110°.......	0.2	»
Sédiments p. 100 en volume...	0.2	»
D_{15}	0.936	0.932
Chiffre de saponification.......	195.0	189.0
Insaponifiable p. 100..........	1.5	»
Indice d'iode................		170,0

La couleur doit être celle d'une solution fraîche de bichromate de potasse, contenant 0gr,10 de sel dans 100 centimètres cubes d'acide sulfurique 66°B.

Huile de lin cuite.

	Maximum.	Minimum.
Perte p. 100 à 105-110°.......	0.2	»
D_{15}	0,945	0,937
Chiffre de saponification.......	195,0	189.0
Insaponifiable p. 100..........	1,5	
Chiffre d'iode.................		168,0
Cendres p. 100	0.7	0.2
Manganèse..................		0,03
Plomb.....................		0,1

Sur plaque de verre, elle doit sécher en vingt heures.

La mesure de l'indice de réfraction permet de reconnaître la présence d'huile de résine. L'indice moyen de l'huile de lin crue est 80,5 à 82,5 ; celui de l'huile de lin cuite, 80,5 à 84,5. La présence d'huile de résine fait monter l'indice (1) :

Huile à 5 p. 100 d'huile de résine...............	88,5
— à 10 — — —	92,5
— à 20 — — —	100,5

(1) Estor, Recherche de l'huile de résine dans l'huile de lin cuite (*Les Matières grasses*, 1912).

Quand on trouve un indice supérieur à 84,5, sans dépasser 85,5, on saponifie et ajoute de l'eau : un léger trouble indique une addition de colophane ou de résinates. Quand l'indice dépasse 85,5 et que l'addition d'eau après saponification donne un trouble notable, c'est qu'il y a eu addition d'huile minérale ou d'huile de résine, selon que la déviation polarimétrique est à gauche ou à droite.

Avec les huiles cuites au manganèse, il se produit, pendant la saponification, un précipité brun dont on ne tient pas compte. La présence d'huile de résine fait baisser rapidement l'indice d'iode ; avec 20 p. 100, il tombe à 45,6. Rappelons, à ce propos, que tout dépend de l'huile de résine employée, les indices d'iode des huiles de résine étant très différents. Nous n'avons jamais rencontré d'huile de résine ayant un aussi faible indice d'iode.

Succédanés des huiles siccativées. — Nous venons de voir que l'addition d'huile de résine est une falsification des huiles siccativées. On a proposé de préparer des succédanés d'huiles siccativées en ajoutant à l'huile de résine une quantité plus ou moins forte de résinate ou de linoléate de manganèse et de l'hyposulfite de soude (1). La siccativation peut être obtenue à l'aide des oxydes métalliques en chauffant deux heures à l'ébullition (2) :

	Kilos.
Huile de résine	100
Litharge	3
Protoxyde de manganèse	10
Terreau	20

En partant du pétrole, on a préparé une huile simili-lin siccativée. On prépare un lait de chaux avec de 2 à 5 parties de chaux et de 3 à 5 parties d'eau. Dans 100 parties de pétrole chauffé, on fait dissoudre 75 parties de colophane, on ajoute le lait de chaux en remuant vivement. On peut substituer l'oxyde de zinc à la chaux (3).

Nous avons préparé ainsi une huile assez siccative.

(1) *Monit. scient.*, 1890, p. 1195.
(2) Kress, Brevet français, 1891.
(3) *Weygan's Oil Produc. Cy*, Brevet français 288 546, 1899.

CHAPITRE II

DIFFÉRENTS VERNIS GRAS

Les différents vernis gras sont fort nombreux. Parmi les qualités qu'on exige d'eux et que nous examinerons plus loin, il en est une, la solidité, qui est fonction de la quantité d'huile que contient le vernis et de la dureté de la résine ayant servi à sa fabrication. Les résines dures, capables d'être chargées en huile, donneront donc des *vernis pour extérieur* et les résines moins dures, qui ne peuvent pas prendre autant d'huile, des *vernis pour intérieur.* Mais cette classification très simple ne permettrait pas une description facile des différents types et il paraît plus rationnel de classer les vernis gras d'après les usages auxquels ils sont destinés. La carrosserie, la peinture en bâtiment et l'industrie sont les trois grands débouchés. Nous rangerons donc les vernis gras en *vernis pour la carrosserie*, *vernis pour le bâtiment* et *vernis industriels.*

I. — Vernis pour la carrosserie.

Les vernis dont fait usage la carrosserie sont ceux préparés avec les meilleures matières premières et le plus grand soin, car on exige d'eux le maximum de qualités.

Quel que soit le vernis, le nombre des formules proposées est souvent considérable. Dans beaucoup de cas, il est vrai, ces formules ne sont que des variantes des formules données par les vieux auteurs. C'est pourquoi nous commençons par reproduire les vieilles formules. On verra immédiatement qu'il y a souvent des différences parfois considérables :

I. — *D'après Watin.*

	Grammes.
Copal choisi	489
Huile de lin préparée	244
Essence de térébenthine	489

II. — *D'après Tingry.*

	Grammes.
Copal ambré	183
Térébenthine de Venise	46
Huile de lin préparée	736
Essence de térébenthine	183

***

	Grammes.
Succin en poudre	489
Térébenthine de Venise	61
Huile de lin préparée	306
Essence de térébenthine	489

III. — *D'après Tripier-Devaux.*

	Grammes.
Copal dur	300
Huile de lin	150
Essence de térébenthine	400 à 500

***

	Grammes.
Copal demi-dur	400
Huile de lin	50 à 100
Essence de térébenthine	1000 à 1350

***

	Grammes.
Copal tendre	400
Huile de lin préparée	50 à 100
Essence de térébenthine	500 a 600

***

Vernis Martin (D'après Tripier-Devaux)

	Grammes.
Copal dur	300
Huile de lin préparée	150
Essence de térébenthine	400 à 500

IV. — *D'après Violette.*

	Grammes.
Copal dur	300
Huile de lin	150
Essence de térébenthine	400 à 500

***

	Grammes.
Copal demi-dur	400
Huile de lin	150
Essence de térébenthine	400 à 500

***

	Grammes.
Copal tendre (Dammar)	400
Huile de lin siccative	50 à 100
Essence de térébenthine	500 à 600

Nous examinerons les formules données par les auteurs modernes, qui sont plus précises, puis, sous la désignation *formules industrielles*, nous indiquerons celles que la pratique nous a permis de reconnaître capables de conduire à de bons résultats.

Il convient d'ailleurs de ne pas oublier qu'une formule ne donne qu'une indication générale et que la façon d'utiliser la formule est un facteur de la plus haute importance.

Nous étudierons les divers vernis de carrosserie dans l'ordre où ils sont présentés commercialement.

Vernis à finir. — Les vernis à finir sont ceux à l'aide desquels on obtient ce brillant remarquable que l'on peut voir sur les caisses et les trains des voitures de luxe. Plus les gommes employées sont de qualité supérieure, plus le travail de fabrication a été mené avec soin, plus pâles et plus beaux sont les vernis obtenus. Considérant les qualités de brillant, de solidité et de nuance, on peut ranger les vernis à finir dans l'ordre suivant : *vernis superfin à caisses* ; *vernis fin à caisses* ; *vernis surfin à trains* ; *vernis fin à trains* ; *vernis à trains n° 2* et *vernis à carrioles.*

Les vernis à caisses sont les plus pâles, les plus brillants et les plus durables. Pour avoir un bel arrondi et une bonne solidité, il ne faut pas préparer des vernis trop siccatifs. Les bons vernis à

caisses sèchent en vingt-quatre heures environ, et il ne faut pas exiger qu'ils soient beaucoup plus siccatifs. C'est avec les résines dures que l'on peut préparer les plus beaux types, qui durcissent toujours assez lentement.

Les vernis à trains, aux gommes moins choisies, sont plus foncés que les vernis à caisses ; ils sèchent plus vite. Les types courants sont secs en douze ou quatorze heures et durcissent vite.

Les vernis à carrioles, bien plus foncés, moins chargés en huile, généralement. ne sont employés que pour les travaux communs. On utilise, pour leur préparation, des gommes à bas prix. Ils sèchent à peu près comme les vernis à trains. Dans les vernis à carrioles séchant vite, la proportion d'huile est réduite au minimum. Voici quelles sont les formules données, en ramenant à 100 :

Copal dur	33,33	20	33,34 à 38.90	20	33,34
Huile cuite	16.67	43,75	16,66 à 11,10	60	16,66
Essence de térébenthine	50	31,25	50 à 50	20	50
	100	100	100 100	100	100

Les formules A, C et E sont identiques. La formule D s'écarte des autres et indique une proportion d'essence tout à fait en dehors de la composition courante des vernis commerciaux. La formule B répond à une composition assez rationnelle, mais la quantité d'essence est faible et correspond à une cuisson insuffisante.

Formules industrielles.

La méthode de siccativation employée influe beaucoup sur la couleur du vernis obtenu. Quand on veut obtenir des vernis tout à fait pâles, on fait usage d'huile de lin décolorée et on siccative à froid le vernis terminé.

Vernis a caisses. — Nous considérerons deux procédés de siccativation : *a.* la *siccativation directe*, par addition, en cours de

(A) Halphen, Couleurs et vernis.
(B) Livache. Vernis et huiles siccatives.
(C) Naudin, Fabrication des vernis.
(D) V. Thomas. *Rev. de Chim. pure et appl.*, juillet 1899.
(E) Goutillon, Traité de la fabrication des vernis, 1912.

fabrication, de composés métalliques minéraux ou organiques ; *b.* la *siccativation indirecte*, ou procédé à froid (1).

		Kilos
a)	Zanzibar ou Madagascar	16
	Huile de lin	42
	Essence	42
		100

La siccativation s'obtient en ajoutant, après incorporation de l'huile et cuisson suffisante :

1° 2kgr,250 de linoléate de plomb.

2° 1kgr,125 de sulfate de zinc sec.

3° 0kgr,600 de résinate de manganèse.

en laissant graduellement tomber la température.

		Kilos
b)	Zanzibar ou Madagascar	20
	Huile de lin blanchie	40
	Essence	40
		100

Le vernis terminé est siccativé en le faisant tourner plusieurs heures dans un tambour avec un mélange de litharge en poudre et de sulfate de zinc. On fait varier les quantités selon la siccativité désirée.

VERNIS A TRAINS NUMÉRO 2 :

		Kilos
a)	Kauri	17
	Madagascar	4
	Huile de lin	47
	Essence	32
		100

La siccativation est obtenue en ajoutant, après l'introduction complète de l'huile, 1kgr,100 de litharge et 0kgr,070 de bioxyde de manganèse.

		Kilos
b)	Congo	16
	Huile de lin	38
	Essence	46
		100

(1) Les quantités indiquées représentent *des proportions*.

Siccativer avec :

1° Linoléate de plomb 1^{kg},700.

2° Sulfate de zinc 1 kilogramme.

3° Résinate de manganèse 0^{kg},350.

b)		Kilos
	Manille	27
	Huile de lin cuite	19
	Essence	54
		100

c)		Kilos
	Kauri	23
	Madagascar	1,500
	Huile de lin	20
	Térébine	10,500
	Essence	45
		100

Le vernis est en partie siccativé ; on termine en l'agitant au tambour avec un mélange de borate de manganèse et de chaux vive.

d)		Kilos
	Manille	26,500
	Huile de lin	23,500
	Térébine	9
	Essence	41
		100

Les vernis à la manille sont de qualité inférieure et ne sont pas recommandables. Il s'en fait pourtant beaucoup.

Vernis à teintes.— Dans la préparation des teintes destinées à mettre en nuances les panneaux des voitures, on fait usage d'un vernis pour lequel on n'exige pas une faible coloration, mais qui doit être à la fois souple et siccatif. On comprend aisément pourquoi il doit réunir ces deux qualités : il faut, en effet, que les teintes sèchent aussi rapidement que possible, et comme les panneaux sont en métal, il convient que la teinte ne se fendille pas quand le métal se dilate ou se contracte sous l'influence des variations de température.

Remarquons, en passant, que ces deux qualités sont à peu près impossibles à réunir ensemble, un vernis très siccatif manquant toujours de souplesse et inversement. Les gommes demi-dures et même la manille conviennent bien pour préparer ce genre de vernis.

Les formules ci-dessous ont été données :

	A	D	E
Gomme demi-dure	33,33	33.33	37,50
Huile cuite	16,66	33,33	25
Essence	50	33,33	37,50

La formule E indique l'emploi de « gomme de Calcutta ou de même qualité », ce qui est une impossibilité commerciale, les vernis à teintes se vendant toujours très bon marché.

Comme ces vernis sont assez peu demandés, beaucoup de fabricants donnent, sous cette désignation, un vernis gras approprié : soit du vernis carrioles, soit un mélange de vernis carrioles et de flatting à la manille. On peut préparer directement un vernis à teintes assez pâle à l'aide de la recette suivante :

	Kilos
Manille	25
Huile de lin cuite	10
— corsée	10
Essence	55
	100

Vernis colle d'or. — Le grand emploi de ces vernis consiste dans la préparation des teintes avec lesquelles on fait les filets. Une teinte pour filets doit être assez sèche, après deux ou trois heures d'application, pour qu'on puisse vernir sans que la teinte se détrempe au passage du vernis. Les vernis colle d'or, qu'on emploie également dans le broyage des couleurs à l'essence et comme siccatif spécial ajouté à certaines teintes reconnues trop peu siccatives, sont donc des vernis très siccatifs ; mais il ne faut pas aller jusqu'à les considérer, ainsi que l'a fait l'auteur de la formule D, comme plus siccatifs que les siccatifs eux-mêmes.

	D	E
Gomme demi-dure	15 à 25	25
Huile de lin	40 à 50	25
Essence	45 à 25	50

On comprend difficilement la formule D quand on détaille le mode opératoire indiqué par l'auteur qui spécifie une cuisson de l'huile avec 7,5 à 10 p. 100 de sels de plomb ou de manganèse, pendant trente-six à quarante-huit heures, à une température supérieure à 300°. On se rend d'abord aisément compte de ce qui se passerait en cuisant l'huile de lin dans de pareilles conditions ; mais, même en considérant l'opération comme praticable, quelle serait la consistance du vernis auquel on aurait ajouté une aussi faible quantité d'essence de térébenthine que celle indiquée !

Quant à la formule E, elle conduirait à un prix de revient beaucoup trop élevé, d'autant mieux que l'auteur ajoute que la gomme employée est le copal de Zanzibar.

Quelquefois, on fait une distinction entre le *vernis colle d'or* et la *colle d'or*, le premier vernis étant plus corsé que le second.

En principe, on peut préparer la colle d'or en faisant un vernis contenant peu de gomme, mais une proportion élevée d'huile cuite spécialement et corsée, ce qui conduit à ajouter beaucoup d'essence.

Formules industrielles :

		Kilos
a)	Kauri	4
	Huile cuite	20
	Essence	40
	Siccatif liquide pâle	36
		100

		Kilos
b)	Manille	17
	Huile de lin	25
	Essence	58
		100

Siccativer avec :

	Kilos
1° Linoléate de plomb	8,250
2° Sulfate de zinc	5
3° Résinate de zinc	1,700

Nous avons vu fabriquer de la colle d'or à l'aide de la recette suivante, qui n'est pas recommandable et conduit à un produit d'un prix de revient élevé :

	Kilos
Kauri	38
Huile de lin cuite	6,500
Essence	55,500
	100

Siccatifs pour équipages. — C'est un genre particulier de siccatif, spécial pour la peinture en équipages et qui a eu jadis une très grande vogue. Depuis, les siccatifs gras pour peinture en bâtiment ont été employés avec autant de succès dans la carrosserie, car, lorsqu'ils sont bien préparés, ils conviennent tout aussi bien que le siccatif pour équipages. Comme lui, ils font durcir et sécher les couches d'apprêts sans qu'il y ait à craindre aucune gerçure, si on n'exagère pas la dose.

Nous n'avons trouvé qu'une seule formule :

	D — P. 100
Gomme demi-dure	10 à 5
Huile de lin	30 à 35
Essence	60

L'huile est siccativée dans les conditions que nous avons déjà indiquées plus haut ; nous avons dit ce qu'il fallait en penser.

Formules industrielles :

Pour préparer un siccatif à la gomme-laque on fait une cuisson d'huile à la litharge, au minium et à la terre d'ombre ; on ajoute de la gomme-laque foncée et on étend avec de l'essence. Les proportions à employer sont :

	Kilos
Huile de lin	27
Gomme-laque	6
Essence	67
	100

L'huile est siccativée par cuisson avec :

	Kilos
Litharge	5,500
Minium	2,750
Terre d'ombre en morceaux	1,500

L'emploi de la gomme kauri permet de préparer facilement un vernis très siccatif et assez pâle :

	Kilos
Kauri	10
Huile de lin	10
Essence	80
	100

On siccative à la litharge et au borate de manganèse :

	Kilos
Litharge	3
Borate de manganèse	0,500

On pourrait obtenir un produit à meilleur prix de revient en remplaçant la kauri par de la manille.

Vernis Japon à caisses. — Vernis noir qui est poli après dessiccation. On vernit ensuite, soit directement avec du vernis à finir soit avec du flatting qui est alors poli et recouvert d'une couche de vernis à finir.

Les vernis Japon à caisses de bonne qualité doivent supporter ces vernissages sans changer de nuance. Très souvent, quand on procède au vernissage, on constate un changement de couleur. Primitivement *noire*, la surface vernie prend une teinte *verte*. Il est assez difficile de réussir un Japon à caisses ne verdissant pas, mais on y arrive néanmoins. Toutefois, peu de ces vernis sont d'un beau noir et les différentes marques donnent toutes des nuances différentes, d'un noir plus ou moins marron. On peut dire que le Japon à caisses est le vernis dont la fabrication présente le plus de difficultés.

La coloration noire est obtenue en faisant usage de divers bitumes qu'il est indispensable de cuire parfaitement, dans le but de faire disparaître les composés volatils qui, s'ils restaient, altéreraient la nuance tout en donnant un vernis poisseux.

Voici quelques formules données :

	A	B	C	D	E
Gomme dure	25	11,10 à 17,65	22	20	16,66
Bitume de Judée	8,40	11,10 à 5,90	9,30	20	16,66
Huile cuite	16,80	11,10 à 17,65	18,70	20	25
Essence de térébenthine	49,80	66,70 à 58,80	50	40	41,68
	100	100 100	100	100	100

Là encore nous trouvons des proportions fort différentes. L'auteur de la formule D donne toujours le même mode de siccativation de l'huile et indique vingt-quatre heures comme siccativité normale du Japon à caisses. Les types commerciaux sèchent beaucoup plus rapidement. Appliqués le soir, on peut les polir le lendemain matin.

Formules industrielles :

	Kilos
Pitch préparé	14
Madagascar	14
Huile de lin	22
Essence	50
	100

On emploie des débris de gomme et on peut remplacer la madagascar par une autre gomme dure ou demi-dure. On siccative avec :

	Kilos
Linoléate de plomb	1
Sulfate de zinc	0.500
Résinate de manganèse	0,250

Comme dans toutes les fabrications, si le vernis est trop épais on ajoute une plus ou moins grande quantité d'essence.

L'emploi du bleu de Berlin permet d'obtenir un plus joli noir :

	Kilos
Bitume de Judée	19
Madagascar	12
Huile de lin cuite	30
Essence	39
	100

Employer 1kg,250 de bleu de Berlin.

On peut encore remplacer une partie de bitume de Judée par du pitch préparé.

Enfin, l'usage d'un bitume spécial, très noir et très brillant, le *bitume égyptien*, associé au *bone pitch*, conduit à un vernis d'un très beau noir. On facilite la fonte de ces bitumes par l'addition

d'une petite quantité de colophane. On peut remplacer la gomme des formules précédentes par addition d'une certaine quantité de vernis flatting.

Après incorporation de l'huile de lin, on siccative légèrement à la litharge et au bioxyde de manganèse :

	Kilos
Bitume égyptien	12,500
Bone pitch	2,500
Colophane	2,500
Huile de lin	4,500
Essence	39
Vernis flatting	39
	100

On rencontre des vernis Japon à caisses qui ne sont que de simples dissolutions de bitumes préparés divers dans l'huile de lin cuite et l'essence. Nous avons d'ailleurs indiqué plus haut la nécessité de bien cuire les bitumes employés.

Vernis noirs à trains et ferrures. — Les types sont assez nombreux, certains de ces vernis étant d'ailleurs fort communs. On leur demande de sécher rapidement, de bien masquer le fond sur lequel on les applique et d'être très brillants.

Pour les vernis de première qualité, on emploie une gomme demi-dure et une proportion assez faible d'huile cuite. La coloration est obtenue en utilisant de bons bitumes courants. Quelquefois, on supprime complètement la gomme et on ne fait usage que de bitumes. Dans les types ordinaires, on augmente le brillant en ajoutant une proportion plus ou moins forte de colophane et en diminuant encore la proportion d'huile.

	A	B		C	E
Gomme demi-dure	—	—		22,60	—
Bitume de Judée	25	16,7	à 9,10	9,40	—
— d'Amérique	—	—		—	11,75
Noir d'os broyé à l'huile	—	—		—	5,85
Huile cuite	20	50	à 54.60	22,60	35,30
Essence	55	33,3	à 36,3	45,40	47,10
	100	100	100	100	100

Beaucoup de ces formules indiquent une quantité exagérée

d'huile ; le vernis de la formule E doit manquer de brillant et sécher très lentement, en raison de la présence de noir d'os broyé à l'huile.

Formules industrielles :

	Kilos
Gilsonite	32
Huile cuite	14
Essence	54
	100

Siccativer avec :

	Kilos
Linoléate de plomb	1,500
Resinate de manganèse	0,400

En diminuant la quantité d'huile, le vernis peut se fabriquer directement et être encore plus siccatif :

	Kilos
Barbados	32
Colophane	4
Huile cuite	4
Essence	60
	100

L'augmentation de la quantité de colophane permet de faire baisser le prix de revient :

	Kilos
Barbados	30
Colophane	15
Huile cuite	3
Essence	52
	100

Dans les vernis à bas prix, le white-spirit remplace l'essence de térébenthine et la proportion de colophane est encore augmentée :

	Kilos
Bitume ordinaire	24
Colophane	24
Huile cuite	2
White-spirit	50
	100

II. — Vernis pour le bâtiment.

Les vernis pour le bâtiment sont moins nombreux que ceux pour la carrosserie. Il n'y a que des vernis pour extérieur, de qualités différentes, et quelques types de vernis pour intérieur. Les siccatifs liquides, en effet, très employés dans la peinture et dont nous parlons dans ce chapitre, ne sont pas des vernis.

Vernis pour extérieur. — Les beaux vernis pour extérieur doivent être souples et résistants, pâles, sécher dans le moins de temps possible et surtout prendre assez rapidement pour ne pas retenir les poussières extérieures. Les considérations à retenir pour leur fabrication sont exactement les mêmes que celles dont nous avons parlé à propos des vernis à finir.

			C	
Gomme dure........	35,30	38,5 à 23,80	75	33.34
Huile cuite...........	17,60	11,5 à 19	16,60	16,66
Essence.............	47.10	50 à 57.20	8,40	50
	100	100 100	100	100

On ne comprend évidemment pas le sens de la formule C et il faut plutôt admettre une erreur de plume.

Quant aux autres, elles ne correspondent pas à des formules de vernis pour extérieur, en raison de la faible quantité d'huile qu'elles indiquent.

D'après le choix des gommes, les vernis obtenus sont plus ou moins pâles. On les désigne commercialement sous les noms suivants : *Devantures pâle* ; *extérieur surfin* ; *extérieur fin* ; *extérieur n° 1.*

Formules industrielles :

		Kilos
a)	Congo	18
	Huile de lin	35
	Essence....................................	47
		100

Siccativer avec :

	Kilos
Linoléate de plomb..........................	2
Sulfate de zinc.............................	1,250
Résinate de manganèse.......................	0,600

C'est un type de vernis extérieur courant. Pour les vernis de qualité inférieure, on peut employer un mélange de kauri de qualité ordinaire, de pontianak et d'éclats de congo :

		Kilos
b)	Kauri	16.300
	Pontianak	4,500
	Congo éclats	4.500
	Huile de lin	38
	Térébine	3,700
	Essence	33
		100

Après incorporation de l'huile, on siccative avec :

	Kilos
Litharge	1,450
Bioxyde de manganèse	0,085

c) Vernis pour extérieur pâle :

	Kilos
Madagascar choisie	15
Sierra-Leone	5
Huile de lin blanchie	39
Essence	41
	100

Siccativer au tambour avec un mélange de litharge en poudre et de sulfate de zinc.

L'emploi de la Sierra-Leone seule permet d'obtenir des vernis tout à fait pâles.

Vernis pour intérieur. — Les beaux vernis pour intérieur sont généralement à base de manille ; ils sont peu chargés en huile. On les désigne comme suit : *intérieur pâle*, *intérieur surfin*, *intérieur n° 1*, d'après le choix de la gomme. Pour les qualités plus inférieures, on emploie un mélange de manille et de colophane.

	A		B		C	E	
Gomme demi-dure	66.7	à 59,7	26,6	à 22,3	40	—	
Dammar	—		—		—	30,8	14.8
Colophane	—		—		—	—	14.8
Huile cuite	16,6	à 20,4	6.7	à 11,2	26	—	2.9
Huile crue	—		—		—	7.6	4,3
Essence	16,7	à 19,9	66,7	à 66.5	34	61,6	63.2
	100	100	100	100	100	100	100

Les formules A et B indiquent trop peu d'huile ; la formule A trop peu de dissolvant et la formule B trop de dissolvant.

La première formule E indique également une siccativation par addition de 1,5 p. 100 de résinate de manganèse.

On ne prépare pas, généralement, de vernis gras avec la dammar. Dans les deux formules E, la proportion de dissolvant est trop forte. La formule C est assez normale ; toutefois, la quantité de dissolvant indiquée est faible.

Formules industrielles :

		Kilos
a)	Manille	22
	Huile de lin	33,500
	Essence	44,500
		100

Siccativer avec :

	Kilos
Linoléate de plomb	1,800
Sulfate de zinc	0,900
Résinate de manganèse	0,450

		Kilos
b)	Manille dure	22,500
	Huile de lin	39
	Térébine	3,500
	Essence	35
		100

Après incorporation de l'huile, siccativer avec :

	Kilos
Litharge	1,500
Bioxyde de manganèse	0,150

Le choix de la manille permet de préparer des vernis de qualités différentes.

L'introduction d'une certaine quantité de colophane permet de baisser le prix de revient :

	Kilos
Manille (débris)	14
Colophane	20
Huile de lin cuite	20
Térébine	8
Essence	38
	100

d) On prépare par cette méthode des vernis pour intérieur tout à fait pâles.

	Kilos
Manille dure claire	20
Huile de lin blanchie	40
Essence	40
	100

Siccativer au tambour avec un mélange de sulfate de zinc et de litharge en poudre.

La fabrication des vernis pour intérieur à l'aide de la méthode au naphtalène se pratique facilement, la solubilisation de la manille étant obtenue très aisément. Avec de la manille dure, on peut facilement faire prendre à 100 kilogrammes de manille, 225 kilogrammes d'huile et obtenir ainsi un excellent vernis.

Vernis pour planchers. — Ces vernis sont très demandés dans le nord de la France. On les emploie pour vernir les parquets ou les planchers en bois naturel. On leur demande d'être très siccatifs et de bien durcir. Ce sont, en quelque sorte, des genres de vernis flatting auxquels on ne demande pas de subir le polissage.

On en prépare de diverses qualités, avec des gommes demi-dures ordinaires ou avec de la manille.

Nous n'avons pas trouvé de formules pour ces vernis.

Formules industrielles :

		Kilos
a)	Congo éclats	24
	Huile de lin	27
	Essence	49
		100

Siccativer avec :

	Kilos
Linoléate de plomb	1.500
Sulfate de zinc	0.750
Résinate de manganèse	0,375

		Kilos
b)	Manille	31.500
	Huile de lin cuite	21.500
	Essence	47
		100

L'addition d'une certaine quantité de térébine permet d'obtenir un vernis plus siccatif.

Le choix dans la qualité de la manille conduit à des vernis plus ou moins colorés.

c) Par la méthode de siccativation indirecte on obtient des vernis pour planchers plus pâles et qu'on peut rendre très siccatifs, tout en augmentant la proportion d'huile incorporée à la gomme.

	Kilos
Manille	26
Colophane	2
Huile de lin	26
Essence	46
	100

Siccativer une première fois au tambour avec un mélange de sulfate de zinc et de litharge en poudre. Une fois le vernis déposé, l'agiter à nouveau avec un mélange de borate de manganèse et de chaux vive. Cette méthode donne d'excellents vernis, très siccatifs, très brillants et peu colorés.

Comme dans le procédé par siccativation directe, en faisant varier la qualité de la manille on obtient des vernis plus ou moins pâles.

La faible addition de colophane, qui se pratique d'ailleurs souvent, facilite beaucoup la fonte de la gomme.

Vernis communs. — Nous entendons par vernis communs tous les vernis dans lesquels la colophane est substituée aux résines. Ces

vernis sont employés pour les travaux intérieurs. La colophane est généralement neutralisée et transformée soit en résinate de chaux, soit en résinate de zinc.

VERNIS FAUX-BOIS :

	Kilos
Colophane	23
Galipot	23
Huile de lin légèrement corsée	11
Essence	43
	100

On fond ensemble la colophane et le galipot, puis on verse une partie de l'essence. La dissolution terminée et le récipient étant retiré du feu, on ajoute 3kg,500 de blanc de zinc. Il se produit une vive montée que l'on modère en ajoutant l'huile peu à peu. On termine en incorporant la fin de l'essence.

Le vernis est immédiatement nif et très siccatif. C'est un vernis de ce genre qu'on emploie pour vernir les cercueils.

L'addition d'une petite quantité de manille à la colophane et la substitution du white-spirit à l'essence conduit à un vernis pour intérieur à très bas prix :

INTÉRIEUR COMMUN.

	Kilos
Colophane	39
Manille débris	7
Huile de lin cuite	17
Térébine	9
White-spirit	28
	100

INTÉRIEUR PURE COLOPHANE :

	Kilos
Colophane	36.500
Huile de lin	27.500
Essence	36
	100

A la colophane fondue on ajoute 3kg,750 de poudre durcis-

sante. Cette poudre est vendue dans le commerce : c'est, ou du carbonate de chaux pur ou un mélange de carbonate de chaux et de bioxyde de manganèse.

On siccative avec :

	Kilos
Linoléate de plomb	1,200
Résinate de manganèse	0,300

On améliore considérablement la qualité des vernis à la colophane en remplaçant tout ou partie de l'huile de lin par de l'huile de Chine.

Nous avons déjà exposé la difficulté d'emploi de l'huile de Chine. Quelques renseignements ont été publiés sur la question (1) : à 45 kilogrammes de colophane, préalablement neutralisée, on incorpore 54 litres d'huile de lin siccative. La température étant portée à 140°, on ajoute 9 litres d'huile de Chine, monte à 160° et dilue ensuite avec de l'essence.

On peut encore siccativer au préalable l'huile de Chine, en mélange avec l'huile de lin, par du minium et du résinate de manganèse. On ajoute ce mélange à la colophane neutralisée, puis on incorpore le dissolvant.

Voici deux formules pour la préparation de ce genre de vernis :

	Kilos
Colophane	28,500
Huile de lin	17
Huile de Chine	11,500
Essence	43
	100

La colophane est neutralisée par traitement au carbonate de chaux et le vernis est siccativé avec :

	Kilos
Linoléate de plomb	1
Résinate de manganèse	2,500

On peut substituer le white-spirit à l'essence et obtenir ainsi un vernis à plus bas prix :

(1) *The oil and colour Trades Journal*, 1908, n° 493.

	Kilos
Colophane	34.500
Huile de lin	16.500
Huile de Chine	11.500
White-spirit	37.500
	100

On neutralise et siccative comme ci-dessus, en respectant les proportions.

Les vernis ainsi obtenus donnent un très beau brillant et bien qu'uniquement à base de colophane, ils ont une durée assez longue, par suite de la présence d'huile de Chine. On peut même affirmer qu'un pareil vernis bien fabriqué est supérieur à un vernis préparé avec les qualités ordinaires de la manille.

HUILE GRASSE (1) :

	Kilos
Huile de lin crue ou cuite	4,891
Colophane	1,467
Térébenthine	0,183

Sous le même nóm, les peintres font encore usage d'une préparation analogue.

Vernis au furfurol. — On a revendiqué l'emploi du furfurol pour obtenir, avec la colophane, des vernis gras ayant une solidité comparable à celle des vernis aux résines naturelles (2).

La colophane est d'abord transformée en résinates : on prépare un résinate triple de chaux (3 p. 100), de plomb (8 p. 100 d'acétate de plomb) et de zinc (1 p. 100 d'oxyde de zinc) et un résinate triple de chaux (3 p. 100), de plomb (6 p. 100 de litharge) et de manganèse (8 p. 100 de bioxyde de manganèse). A propos de ces résinates nous renvoyons aux considérations développées au chapitre *résinates*. Le vernis renferme :

	Kilos
Résinate de chaux, de plomb et de manganèse	20
— — — zinc	100
Huile de lin	100
Furfurol	100
Essence de térébenthine	100

(1) TINGRY, t. I, p. 120.
(2) LAUGEL, Brevet français 494 300, 1918.

Nous ne croyons pas que ces vernis aient des qualités spéciales : le furfurol bouillant vers 160°, il disparaît en même temps que l'essence de térébenthine et le vernis doit, en résumé, se comporter comme un vernis ordinaire aux résinates.

Siccatifs liquides. — La fabrication des siccatifs liquides, produits destinés, comme leur nom l'indique, à faire sécher, demande un grand soin et on peut s'en convaincre en examinant les siccatifs de différentes marques. Il faut, en effet, non seulement que l'action siccative soit très marquée, mais il faut encore que le siccatif fasse bien durcir les teintes sans les faire crevasser. La préparation des siccatifs liquides se fait en cuisant très fortement de l'huile de lin, jusqu'à consistance pâteuse, et en étendant ensuite avec une forte proportion d'un solvant volatil, le produit terminé étant très fluide. Dans ce cas de cuisson spéciale de l'huile, on emploie une bien plus grande proportion d'oxydes métalliques que dans la fabrication des huiles cuites.

Andès a donné les proportions ci-dessous :

Huile de lin	27
Litharge	7,65
Bioxyde de manganèse	7,65
Minium de plomb	3,70
Essence	54
	100

On obtient ainsi un liquide presque noir, qu'il est impossible d'utiliser pour siccativer les teintes claires. Pour préparer des siccatifs moins colorés, on a proposé de cuire l'huile avec du blanc de zinc, du borate de manganèse, de la céruse, de l'acétate de plomb (1). On a également indiqué une cuisson à l'acétate de plomb et à la litharge, en présence d'eau (2).

Les siccatifs peu colorés sont toujours beaucoup moins actifs que les siccatifs foncés.

Formules industrielles :

Certains fabricants emploient une petite proportion de colo-

(1) Livache, Vernis et huiles siccatives, p. 227.
(2) R. Lemoine et C. Du Manoir, Manuel de la fabrication des couleurs, p. 19.

phane ; c'est une pratique qui n'est pas recommandable. Voici deux formules de cette nature :

	Kilos
Huile de lin	16,500
Colophane	2
Litharge	5
Minium	5
Bioxyde de manganèse	0.500
Essence	62
White-spirit	9
	100

	Kilos
Huile de lin	16.500
Colophane	2
Litharge	5
Minium	5
Bioxyde de manganèse	0,500
Essence	8
White-spirit	63
	100

Les deux formules ci-dessous sont préférables :

		Kilos
1)	Huile de lin	15,500
	Litharge	7.500
	Bioxyde de manganèse	1
	Essence	76
		100

		Kilos
2)	Huile de lin	15,500
	Litharge	7
	Bioxyde de manganèse	1
	White-spirit	76,500
		100

L'emploi des proportions suivantes conduit à la fabrication d'excellents produits, à la condition de suivre très attentivement la cuisson de l'huile et de la pousser à fond. Il faut veiller de tout

près à la conduite du feu et ne pas arrêter le brassage. Il est également indispensable de n'employer que de l'huile parfaitement claire et reposée.

	Kilos
Huile de lin	20
Litharge	5
Minium	3,500
Bioxyde de manganèse	3,500
Essence	68
	100

On peut remarquer que ce siccatif est plus chargé en huile que les précédents. C'est un des facteurs de sa qualité. La perte par cuisson et évaporation peut être évaluée à environ 10 p. 100.

Quand on remplace l'essence par du white-spirit, il convient de modifier aussi bien les proportions de siccativants que celles du dissolvant :

	Kilos
Huile de lin	20
Litharge	5
Minium	1
Bioxyde de manganèse	3
White spirit	71
	100

Enfin, on peut préparer des siccatifs à bas prix en transformant la colophane en résinate de manganèse et en dissolvant le résinate dans l'essence ou le white-spirit. Ces produits sont de qualité tout à fait inférieure :

	Kilos
Colophane	26,500
Bioxyde de manganèse	4
Essence	64
White-spirit	5,500
	100

On se rend compte facilement de la valeur d'un siccatif liquide en l'étalant en couche très mince sur une plaque de verre et en déterminant le temps nécessaire pour que la pellicule soit sèche. Avec un bon siccatif, ce temps ne doit pas excéder deux à trois

minutes. Pourtant, certains types demandent jusqu'à dix minutes.

SICCATIF TÉRÉBINE. — Dans certaines formules précédentes il nous est arrivé d'indiquer l'emploi de *térébine*. On désigne sous ce nom un siccatif liquide peu teinté, obtenu en ajoutant à de l'huile cuite, et en présence d'eau, de la litharge, du minium et de la colophane. La cuisson terminée, on dilue avec de l'essence.

	Kilos
Huile de lin cuite	15
Minium	7
Litharge	7
Colophane	6
Essence	65
	100

La quantité d'eau à employer pendant la cuisson est d'environ trois litres. Cette addition d'eau permet de cuire sans teinter d'une manière exagérée.

La térébine sèche moins vite que le siccatif liquide, mais elle convient mieux comme siccativant des vernis.

III. — Vernis industriels.

Beaucoup d'industries font usage de vernis gras et chacune d'elles demande des qualités spéciales aux vernis qu'elle emploie. Il en résulte une grande complexité de types. Certains doivent sécher à la température ordinaire, ce sont les *vernis à froid*; d'autres sèchent à l'étuve et à diverses températures, ce sont les *vernis au four*.

Vernis à froid.

Vernis à bronzer. — Vernis très fluides, à l'aide desquels on fixe, sur des supports divers, les poudres de bronze ou d'aluminium. Il y a peu d'huile dans ces vernis qui se préparent avec des gommes dures ou demi-dures, une huile très siccative et une forte proportion de solvant volatil.

	Kilos
Brésil	28
Huile de lin cuite	5,500
Essence	66,500
	100

Après incorporation de l'huile cuite, on siccative encore par adjonction de 1^{kg},400 de litharge en paillettes.

On rencontre dans le commerce des vernis à bronzer tenant une plus grande quantité d'huile que celle indiquée ci-dessus. On y arrive en employant des gommes dures neutralisées et en siccativant l'huile spécialement. L'avantage de ce genre de vernis réside surtout dans la qualité qu'ils possèdent de ne pas changer la nuance des bronzes avec lesquels on les mélange.

Quelques vernis à bronzer ne sont que de simples dissolutions de gommes esthers dans l'essence de térébenthine ou la benzine.

Mixtions. — Pour fixer les feuilles d'or, d'argent ou d'aluminium, on applique d'abord des vernis spéciaux appelés *mixtions*, qui sèchent plus ou moins rapidement. Tripier-Devaux préparait une mixtion à dorer en ajoutant de la térébenthine de Venise à de l'huile de lin siccativée. Les mixtions modernes sont constituées par des mélanges d'huiles siccativées et d'essence de térébenthine, pour les mixtions séchant lentement (en vingt heures) ; en ajoutant des siccatifs, on peut arriver à obtenir des mixtions séchant en deux heures.

MIXTION A DORER VINGT HEURES.

	Kilos
Huile de lin corsée moyenne	31
— — cuite	7,500
Essence	61,500
	100

MIXTION A DORER DEUX HEURES.

	Kilos
Huile de lin corsée moyenne	33
— — cuite	7
Siccatif pour équipages	13
Essence	47
	100

Certains fabricants utilisent la *stand oil*, ou huile de Hollande corsée :

	Kilos
Stand oil	68
Essence	32
	100

Siccativer avec :

	Kilos
Linoléate de plomb..........	3
Résinate de manganèse..............	0,750

Vernis pour carènes. — Les fabricants de peintures sous-marines préparent eux-mêmes les vernis qu'ils utilisent pour fabriquer leurs peintures. On peut donc dire qu'il existe autant de types de vernis pour peintures sous-marines qu'il existe de marques de ces peintures.

Quand les peintures sont à deux couches, le vernis pour peinture de première couche est moins chargé en huile que le vernis pour peinture de deuxième couche.

Une des premières qualités que doivent posséder ces vernis est une siccativité très rapide.

Ils sont constitués par de la colophane neutralisée, à laquelle on incorpore une quantité plus ou moins grande d'huile. Le dissolvant utilisé est toujours la benzine.

Ces vernis sont très brillants, sèchent rapidement et résistent encore assez bien au contact de l'eau de mer. Il y a un avantage sérieux à remplacer l'huile de lin par un mélange d'huile de lin et d'huile de Chine.

Vernis pour lames. — Vernis utilisés pour les engins de pêche et les lames de filature, s'employant à la brosse ou au pinceau. Ils doivent être souples, brillants, résistants et à bas prix.

Les premières indications données sur ces vernis l'ont été par Kessler (1) qui ajoutait une partie d'huile siccative à une gomme dure ou demi-dure, puis une faible quantité d'essence. Ce vernis était épais et s'employait chauffé, soit au tampon, soit à la brosse, soit au pinceau.

Une simple solution de stéarate d'aluminium dans l'essence de térébenthine donnerait un enduit hydrofuge et souple, mais peu brillant (2).

Les vernis modernes sont généralement des vernis assez gras, contenant souvent peu de dissolvant volatil.

(1) Brevet français 81 782, 1868.
(2) C. PRESCHER, *Mon. scient.*, février 1875.

	Kilos
Manille	25
Colophane	2
Huile de lin	38
Essence	35
	100

Siccativer avec :

	Kilos
Linoléate de plomb	2
Sulfate de zinc	1
Résinate de manganèse	0,500

Nous avons préparé un vernis pour lames en utilisant la formule ci-dessous, dans laquelle l'huile cuite est travaillée spécialement, avec excès de bioxyde de manganèse. Nous en avons livré d'assez sérieuses quantités dans le nord de la France :

	Kilos
Manille	21.200
Huile de lin cuite spéciale	28,500
Essence	45,500
White-spirit	4,800
	100

Voici, enfin, une recette que nous a communiquée un fabricant de lames de l'est de la France :

	Kilos
Huile de lin	73
Litharge	7.500
Sel de Saturne	3,500
Succin fondu pulvérisé	8.500
Essence	7.500
	100

On cuit l'huile pendant quelques heures avec la litharge. On ajoute ensuite le succin, puis le sel de Saturne. On retire du feu après mélange et on dilue avec l'essence.

Vernis isolants. — Les industries électriques emploient des quantités considérables de ces vernis qui doivent, une fois secs, résister aux plus hauts voltages possibles. L'huile de lin seule,

desséchée, donne une pellicule de linoxine dont le pouvoir isolant est déjà très marqué. La pellicule obtenue en laisant sécher un mélange d'huile de lin et d'huile de Chine a un pouvoir isolant plus élevé encore. On prépare des vernis isolants jaunes ou noirs.

Vernis jaunes. — Ils sont à base de colophane ou d'un mélange de colophane et de manille, avec une assez forte proportion de résinates métalliques divers, en solution dans un mélange d'huile de lin et d'huile de Chine. Le diluant est généralement de la benzine ou un mélange de benzine et de white-spirit. On colore avec la cérasine.

Vernis noirs. — On les prépare de la même façon, mais en incorporant une assez forte proportion de bitume ou d'un mélange de bitume et de goudron de houille.

Vogelgesang a proposé l'emploi du brai stéarique, en solution dans le tétrachlorure, le sulfure de carbone ou le benzol. En chauffant entre 150° et 400° il reste, après séchage, un enduit dur, insoluble et isolant, convenant bien pour fils métalliques. Pour avoir un enduit très souple, il emploie :

	Parties
Brai stéarique mou	100 à 140
Asphalte	40 à 50
Huile de lin	40 à 50
Bleu de Prusse	8 à 10
Essence	7.5 à 9.5
Copal	2 à 3
Dammar	3.5 à 4.5

L'huile de lin, additionnée de la moitié de l'essence, est épaissie par léger chauffage à l'air. Les résines et les noirs sont chauffés quatre heures à 175°. On mélange, ajoute deux fois le poids de tétrachlorure de carbone et le reste de l'essence. On laisse reposer et on filtre (1).

Pour le même usage, on a revendiqué le même emploi du brai stéarique mou, en solution dans la benzine, l'alcool ou le tétrachlorure de carbone et séchage des fils enduits à une température comprise entre 250° et 300° (2). Comme on le voit, ce brevet est identique au précédent.

(1) Brevet français 366 622, 1906.
(2) Société Debauge, Brevet français 413 063, 1910.

Vernis noirs. — On peut considérer comme vernis noir industriel un vernis à trains et ferrures dans lequel on a remplacé les beaux bitumes par des bitumes plus ordinaires, employé une forte proportion de colophane et remplacé en totalité l'essence de térébenthine par du white-spirit. Sieburger a proposé, pour les métaux ayant à supporter une grande fatigue, un vernis noir obtenu en ajoutant une demi-partie d'huile à un mélange à parties égales de colophane et d'asphalte, puis une partie de succin fondu et de l'essence de térébenthine (1). Nous donnons ci-dessous les formules de quelques types :

Vernis noir pour vannerie.

	Kilos
Brai stéarique	40
Huile de lin cuite	3,500
Essence	56,500
	100

Vernis noir pour chassis et trains.

On prépare d'abord le vernis suivant :

	Kilos.
Manille débris	17,500
Colophane	8,500
Huile de lin cuite	13
Essence	61
	100

auquel on ajoute du noir de fumée dans les proportions indiquées :

Vernis	95
Noir de fumée	5

Vernis noir pour poêles.

	Kilos.
Brai stéarique	30
Colophane	15
Huile de lin cuite	2
Essence	53
	100

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1873, p. 318.

VERNIS NOIR POUR BICYCLETTES.

	Kilos.
Bitume Barbados	19
Brai stéarique	12
Huile de lin cuite	3
Essence	66
	100

On utilise 0kg,750 de bleu de Berlin pour modifier avantageusement la teinte noire.

Dans ces vernis, on peut remplacer tout ou partie de l'essence par du white-spirit.

Vernis divers. — Nous réunissons ici quelques types de vernis employés par diverses industries.

VERNIS POUR PAPIERS PEINTS.

	Kilos.
Manille	27,500
Huile de lin cuite	18
Essence	54,500
	100

VERNIS POUR FOUETS.

	Kilos.
Kauri	28
Huile de lin cuite	25
Essence	47
	100

VERNIS POUR BROSSERIE.

	Kilos.
Manille	46
Huile lin cuite	15
Essence	39
	100

VERNIS POUR VOITURES D'ENFANTS.

	Kilos.
Manille	28,500
Huile de lin te	20
Essence	51,500
	100

Vernis gras blanc pour lits.

	Kilos
Manille	30
Huile de lin corsée moyenne	12
Essence	58
	100

Vernis copal gras.

	Kilos.
Dammar	34.500
Huile de lin corsée moyenne	10
Essence	55,500
	100

Vernis tableaux.

	Kilos.
Manille	25.500
Huile de lin corsée moyenne	16,500
Essence	58
	100

Vernis a laquer les lits.

	Parties.
Vernis pour lits	1
— copal gras	1

Vernis pour douilles de parapluies.

	Parties.
Vernis pour tableaux	1
— copal gras	1

Vernis au four.

Quand ces vernis sont séchés à une température comprise entre 60° et 100°, on les appelle *vernis a l'étuve*; quand on sèche à une température supérieure, les vernis sont désignés sous le nom de *vernis au four.*

Vernis polishing. — Vernis pâle, employé à l'étuve à 60° et susceptible d'être poli. On en fait usage dans l'impression sur

tôle et dans l'industrie des meubles laqués. Le copal de Sierra-Leone convient bien pour préparer ce genre de vernis ; les vernis anglais tiennent un peu d'huile de ricin.

Sierra-Leone	20
Huile de lin corsée moyenne	13.500
Essence	66.500
	100

Vernis mixing. — Pour la préparation des teintes dans l'impression sur tôle. Vernis plus maigre que le précédent.

Sierra-Leone	26
Huile de lin corsée moyenne	8,500
Essence	65.500
	100

Vernis dorés. — Les vernis dorés prennent une couleur plus ou moins foncée, selon la température à laquelle on les sèche : à 120° le doré est pâle, à 150° il est foncé. Les intérieurs de seaux, les boîtes de sardines, de conserves, à beurre et à confitures sont dorés avec ces vernis dont on devine l'énorme consommation.

M. Naudin a donné la formule suivante (1) :

Pyrocopal	23.54
Résine laque	5,66
Huile de lin cuite	23.74
Essence	47.06
	100

On prépare ces vernis avec une forte proportion d'huile. Si on ajoute peu de dissolvant, le vernis est corsé et s'emploie à la presse. Si le dissolvant est ajouté en quantité normale, le vernis s'emploie au pinceau.

Formules industrielles.

Vernis doré au pinceau.

	Kilos.
Manille débris	23
Huile de lin cuite	38.500
Essence	38.500
	100

(1) Fabrication des vernis, p. 138.

VERNIS DORÉ A LA PRESSE.

	Kilos
Manille débris	31
Huile de lin cuite	52
Essence	17
	100

VERNIS DORÉ POUR INTÉRIEUR DE BOITES.

	Kilos.
Manille débris	27
Huile de lin cuite	14
Essence	59
	100

VERNIS CLINQUANT.

	Kilos.
Manille débris	39
Huile de lin cuite	13
Essence	35
White-spirit	13
	100

Vernis polychromes. — Vernis donnant une coloration transparente aux métaux. On les obtient en dissolvant les matières colorantes grasses dans un vernis au four.

VERNIS BAMBOU CLAIR.

Vernis gras	1 litre.
Jaune gras	0gr,5
Stéarate d'orangé	0gr,2
Brun gras	0gr,1

VERNIS MORDORÉ.

Vernis gras	1 litre.
Jaune gras	0gr,65
Stéarate d'orangé	0gr,05
Brun gras	1gr,25

Employer un vernis gras chargé en huile ; le mordoré est obtenu par séchage à l'étuve à 120-150°.

Vernis doré foncé.

Vernis doré au pinceau	1 litre.
Jaune gras	0gr,8
Brun gras	1gr,6

Vernis rouge cerise.

Vernis gras pâle	1 litre.
Rouge gras	39gr,6
Stéarate de fuchsine	4 gr.

Vernis bleu électrique.

Vernis gras pâle	1 litre.
Stéarate de bleu Victoria	40 gr.

Vernis bleu acier.

Vernis doré au pinceau	1 litre.
Stéarate de bleu Victoria	20 gr.

Vernis grenat.

Vernis gras	1 litre.
Rouge gras	30 gr.
Stéarate de fuchsine	3gr,5
Brun gras	6 gr.

Vernis acajou.

Vernis gras	1 litre.
Rouge gras	6 gr.
Stéarate de chrysoïdine	6 gr.

La nature du vernis est choisie d'après l'application du vernis teinté.

Vernis noirs. — Les types de vernis noirs au four sont nombreux, car on les emploie pour les cadres de cycles, la bouclerie, les boutons, les buscs de corsets, etc.

Les vernis pour cycles sont séchés entre 150° et 200° et cette cuisson leur donne une telle solidité qu'on peut frapper fortement sur un cadre de bicyclette sans faire partir le vernis qui suit les dé-

formations du métal. Ces vernis sont généralement fabriqués très épais. A l'atelier d'émaillage on prépare un bain au corps en ajoutant au vernis un mélange de pétrole et d'essence de térébenthine. Beaucoup d'émailleurs emploient comme première couche un vernis noir *mat.*

Vernis noir pour cycles

(au four à 180°).

	Kilos.
Bitume	15.500
Congo éclats	7.500
Huile de lin	23
Essence	54
	100

On siccative au linoléate de plomb et au résinate de manganèse.

Vernis au corps.

Les formules suivantes sont préférables :

		Kilos.
a)	Gilsonite	20
	Débris de gomme dure	16,500
	Huile de lin corsée	23.500
	Essence	10
	White-spirit	30
		100

		Kilos.
b)	Pitch préparé	28.500
	Huile de lin cuite	19,500
	Pétrole	19
	Essence	33
		100

Utiliser 0kg,500 de bleu de Berlin.

		Kilos.
c)	Pitch préparé	37,500
	Huile de lin cuite	31,500
	Pétrole	12,500
	Essence	18.500
		100

Utiliser 1 kilogramme de bleu de Berlin.

Cette dernière formule donne un vernis très épais ; à étendre comme il a été dit plus haut.

Vernis noir pour lanternes (à 60-80°).

	Kilos.
Pitch préparé....	42
Huile de lin cuite	20.500
Essence	37,500
	100

Utiliser 1 kilogramme de bleu de Berlin. Vernis épais, à étendre au moment de l'emploi.

Vernis noir pour boucles, boutons, épingles (à 120°).

	Kilos.
Brai stéarique	24
Bitume Barbados	8
Huile de lin cuite	8
Essence	10
White-spirit	50
	100

Vernis noir au four ordinaire (à 120°).

	Kilos.
Brai stéarique	34
Bitume ordinaire	11
Huile de lin cuite	22
Essence	13
White-spirit	20
	100

IV. — Vernis pour cuirs.

Les vernis noirs sont préparés par les fabricants de cuirs vernis. Les peaux à vernir sont apprêtées en étendant à la raclette une pâte composée d'ocres, de noir de fumée et d'huile cuite. Après plusieurs applications, suivies chacune, après séchage,

d'un ponçage à la pierre ponce, on doit avoir obtenu un fond bien uni sur lequel on applique plusieurs couches d'une préparation au noir d'ivoire, à l'huile cuite et à l'essence de térébenthine. La dernière couche est soigneusement poncée au tampon, avec une ponce en poudre très fine. On termine par l'application du vernis noir que chaque fabricant prépare avec une recette qui lui est propre.

P. Mabrun a donné pour ce vernis la composition suivante (1) :

Huile cuite	100
Bitume de Judée	5
Vernis gras	50
Essence	100

On a proposé de remplacer le bitume de Judée par du bleu de Prusse. Il est certain qu'on fait usage de bleu de Prusse dans la préparation des vernis noirs pour cuirs. La cuisson de l'huile se fait à la litharge et au bleu de Prusse, quelquefois en présence de bitume de Judée et de sels de fer. Les cuirs sont séchés à l'étuve. Pour la chèvre et le chevreau, Wolff a revendiqué les deux vernis ci-dessous (2) :

a)	Huile cuite avec 1 p. 100 de bleu de Prusse et contenant 1/2 volume de benzine	115
	Camphre et benzine à poids égaux	45
	Gomme chiche (?) et benzine à poids égaux	20
	Solution de caoutchouc dans l'essence	20
b)	Huile cuite à 8 p. 100 de bleu de Prusse et contenant 1/2 volume de benzine	70
	Camphre et benzine à poids égaux	30

Le vernis *a* s'emploie en première couche à 80° ; le camphre est ajouté pour donner de la souplesse et la gomme pour augmenter le pouvoir imperméabilisateur. Quand ce vernis est sec, on applique le vernis *b* ; on commence par sécher à l'étuve et l'on fait durcir à l'air. Voici des renseignements plus récents sur la préparation des cuirs vernis (3).

Pour préparer le premier apprêt, on cuit 20 kilogrammes d'huile

(1) Dictionnaire des Arts et Manufactures, t. I.
(2) Brevet français 291 337, 1899.
(3) La fabrication du cuir verni (*Le Cuir*, novembre 1908, p. 28)

pendant six heures, on ajoute 1kg,500 de pain coupé, on continue à cuire pendant trois heures et on incorpore :

	Grammes.
Terre d'ombre	200
Céruse	200
Litharge	200
Gomme en fils (?)	800

en maintenant six à huit heures à 260°. Laisser tomber la température à 150° et ajouter :

	Grammes.
Noir de fumée	800
— d'ivoire	200
Benzine	4 800
Essence	1 600

Filtrer à travers une gaze. Pour l'emploi, prendre deux litres d'apprêt et un litre de benzine.

Le second apprêt s'obtient en cuisant 20 kilogrammes d'huile pendant trois heures à 200° avec 40 kilogrammes de litharge (?). Ajouter ensuite :

	Kilos.
Noir d'ivoire	6,000
Acétate de plomb	0.600
Carbonate de magnésie	0.200
Bleu de Prusse	0,200

Faire bouillir pendant vingt heures. A chaud, cet apprêt a la consistance du goudron. Pour l'emploi, on fait le mélange suivant :

Apprêt	1kg,500
Essence	2kg,500
Benzine	0lit,750

Quant au vernis, on le prépare en faisant bouillir à 200°, pendant une heure, 20 kilogrammes d'huile, puis en ajoutant successivement :

	Kilos.
Litharge	0,050
Bleu de Prusse	1,400
Acétate de plomb	0.400
Chromate de potasse	0,300

On continue à cuire jusqu'au moment où on peut tirer des fils de 2 centimètres. Le vernis décanté est conservé dans une pièce chaude. Quelques jours avant de l'employer, on y incorpore une partie d'essence. Pour l'usage, on ajoute 10 grammes d'acide sulfurique fumant à 3 kilogrammes de vernis et on amène au corps avec de l'essence. On filtre sur gaze garnie d'ouate.

Les cuirs secs et passés au liège sont tendus sur des cadres. Le premier apprêt s'applique à l'éponge ; on sèche au soleil et fait une seconde application. On ponce à la pierre, applique le second apprêt avec une queue de morue et porte les cadres dans une étuve à 50-55°. Après dix heures d'étuve on termine la dessiccation au soleil.

Retirés des cadres, les cuirs sont mis sur une table, poncés à fond, puis vernis et séchés à 60-62°. On termine toujours par une exposition au soleil.

On a donné également la recette suivante (1) :
Cuire le mélange :

Asphalte	10
Paraffine	2

Puis ajouter :

Huile de lin	40
Bleu de Prusse	2

Continuer à cuire jusqu'à obtention d'un bouton bien rond et ajouter alors 10 parties de benzol. Amener au corps avec du benzol au moment de l'emploi.

Les cuirs blancs et les cuirs de couleurs sont vernis avec des vernis particuliers que préparent les fabriques de vernis. Pour les cuirs blancs, teintés à la céruse, il faut un vernis très pâle.

Les vernis incolores pour cuirs doivent être souples ; on les emploie à l'étuve.

Les vernis blancs pour cuirs sont généralement payés fort cher

(1) *Les Matieres grasses*, 1912, p. 2733, d'après *Organ. fur Oel und Fetthandel.*

par les fabricants de cuirs vernis. Ce que l'on cherche dans ce genre de vernis, c'est à la fois une grande souplesse et beaucoup de brillant. Nous l'avons préparé comme suit :

	Kilos.
Sierra-Leone	22
Huile de lin décolorée	43,500
Essence	34,500
	100

La siccativation est obtenue avec un mélange de sulfate de zinc et de litharge en poudre.

Avec une résine demi-dure, siccativation à la térébine et agitation avec borate de manganèse et chaux, on peut préparer un vernis analogue, mais plus foncé.

On peut préparer un vernis très pâle, mais d'un prix de revient élevé, en employant :

	Kilos
Sierra-Leone	25
Huile de lin corsée moyenne	17
Essence	58
	100

Nous avons vu employer cette formule qui donne un vernis brillant mais manquant de souplesse.

V. — Vernis pour encres d'imprimerie

Nous ne donnerons que quelques renseignements sur ces vernis très particuliers, préparés par les fabricants d'encres d'imprimerie. Cette industrie est décrite dans des ouvrages spéciaux.

Les vernis pour encres typographiques sont à base d'huile de lin ou d'huile de noix. La cuisson se fait sans siccatif et donne les vernis dont nous avons déjà parlé. On a proposé d'ajouter un siccatif au borate de manganèse dans le but d'éviter le cerne.

Dans les encres communes, il entre de la colophane ; dans les beaux vernis on ajoute parfois du baume du Canada. Les vernis très communs, pour les encres à journaux, se préparent avec de la colophane et de l'huile de résine. On peut donner du liant par addition de savon de résine ou de savon ordinaire.

D'après M. Livache, les proportions moyennes seraient :

	Première qualité.	Qualité ordinaire.
Huile cuite	100	100
Colophane	25	75
Savon	8	4
Siccatif	12	6

Les vernis lithographiques ne contiennent ni colophane, ni savon.

Les vernis pour la taille-douce exigent une cuisson plus poussée.

Dans la fabrication des encres noires, on peut cuire l'huile par les procédés ordinaires. Mais, pour les encres de couleur, on recommande la simple oxydation par l'air, en faisant tomber l'huile chaude, en pluie fine, dans un récipient où circule un courant d'air chaud.

Les divers vernis d'imprimerie ont des compositions bien différentes. On peut les diviser en deux types (1) :

Vernis a l'huile de lin.

Vernis faibles.

	1	2	3
Huile de lin très cuite	100	100	100
Colophane	25	50	75
Savon de résine	3	10	7,5
Huile de lin peu cuite	1-7	8-9	10-12

Vernis moyens.

	1	2	3
Huile de lin très cuite	100	100	100
Colophane	25	50	75
Savon de résine	3	10	7-5
Huile de lin peu cuite	4-5	6-7	8-9

Vernis forts.

	1	2	3
Huile de lin très cuite	100	100	100
Colophane	25	50	75
Savon de résine	3	10	7-5
Huile de lin peu cuite	0	0.5-1	1-1,5

(1) Schweizer, La distillation des résines, p. 203.

VERNIS A L'HUILE DE LIN ET A L'HUILE DE RÉSINE.

Vernis faibles.

	1		
Huile de lin très cuite....	100	100	100
— de résine..	100	100	100
Colophane...............	50	100	150
Savon de résine..........	6	10	15
Huile de lin peu cuite.....	6-7	15-18	10-12

Vernis moyens.

			3
Huile de lin très cuite....	100	100	100
— de résine	100	100	100
Colophane	50	100	100
Savon de résine..........	6	10	15
Huile de lin peu cuite....	7-8	10-12	15-18

Vernis forts.

	1		
Huile de lin très cuite....	100	100	100
— de résine..........	100	100	100
Colophane	50	100	150
Savon de résine...........	6	10	15
Huile de lin peu cuite....	4-5	2-3	

Formulaire.

On imagine facilement le nombre de formules que l'on peut créer. En fait, il en existe une véritable légion et nous nous contenterons d'en indiquer quelques-unes, puisées à des sources très différentes.

VERNIS POUR CUIRS (1).

A 100 parties d'huile que l'on chauffe à 100°, on ajoute lentement 2 parties de bichromate de potasse, puis on monte à

(1) *La Nature*, 1er semestre 1906, supplément p. 118.

160° et incorpore 40 parties de bleu de Prusse. On chauffe trois heures, en élevant progressivement la température à 250-300°.

D'autre part, on cuit à 350° (?), pendant une demi-heure :

	Parties.
Huile de lin	25
Copal (?)	35
Térébenthine	75
Cérésine	7

On mélange les deux opérations et on étend avec de l'essence.

VERNIS A L'HUILE DE RÉSINE (1).

	Parties.
Colophane	100
Huile légère de résine	60
— de lin cuite	40
Essence vive de résine	100
— de térébenthine	80

On ajoute la colophane à l'huile cuite chauffée, en agitant; puis l'essence de résine à température plus basse, ensuite l'huile de résine, puis l'essence de térébenthine. On améliore en transformant une partie de la colophane en résinate de chaux.

VERNIS COMMUN (2).

	Kilos.
Colophane	50
Chaux éteinte	4
Résinate de chaux	22
Huile de lin	6
— minérale	10 (D = 0.820).
Kienöle	18

VERNIS NOIR MAT (3).

Faire fondre 2 parties d'asphalte et ajouter 20 parties

(1) SCHWEIZER, La distillation des résines, p. 93.
(2) ANDÈS, *Farben Zeitung*. 1906, n° 1.
(3) *Cosmos*, 1905, t. I, p. 278.

d'huile de copal. Chauffer et incorporer 20 parties de vernis gras épais, 40 parties d'essence de térébenthine et 5 parties de noir de fumée. Vernis séchant certainement avec lenteur.

Vernis mats (1).

Procédé breveté par Wachendroff qui donne, comme nous avons pu le vérifier, des vernis mats et durs.

On broie un vernis gras avec des composés basiques d'alumine :

	Parties.
Hydrate d'oxyde ou silicate basique d'alumine...	4 à 10
Vernis gras......	90

Le produit s'épaissit ; on ramène au corps avec un dissolvant.

Vernis pour parquets.

	Parties.
Colophane....	100
Huile de bois....	100 à 130
— de lin....	25 à 40

On ajoute de la litharge et du bioxyde de manganèse à la colophane chauffée vers 220°, puis 10 p. 100 de chaux. Quand la masse est privée d'écume, on monte à 240° et on se maintient jusqu'au moment où une goutte du mélange posée sur verre se solidifie immédiatement. Ajouter ensuite un dissolvant (2).

Vernis ordinaire (2).

	Parties.
Colophane....	100
Huile minérale lourde....	70

On chauffe à 220°, on retire du feu et incorpore :

Litharge....	4 p. 100
Hydrate de manganèse....	1.5 p. 100
Huile de Chine....	20 à 30 parties.

(1) Brevet français 352 896, 1905.
(2) Vernis à l'huile de bois (*Les Matières grasses*, mars 1917).

On étend avec 125 parties de white-spirit.

Pour obtenir un vernis pâle, on siccative au résinate de zinc précipité avec addition d'une faible quantité de résinate de cobalt. L'huile minérale reste bien incorporée.

Vernis photographique (1).

	Grammes.
Bitume de Judée	500
Essence grasse de térébenthine	100 à 120
Huile de lin cuite	150
Essence de térébenthine	150

L'opacité est obtenue par adjonction de noir de fumée. On étend le vernis sur verre et, en faisant des dessins à la pointe, on obtient des *négatifs artificiels.*

Vernis pour wagons (2).

	Kilos.
Zanzibar	10
Huile de lin à vernis	10
Stand oil	5
Résinate de plomb et de manganèse	0,500
Chaux de marbre	0.100
Essence de térébenthine	35,0

Vernis pour wagons et machines I (2).

	Kilos.
Kauri	10
Huile de lin a vernis	12
Stand oil	3
Résinate de plomb et de manganèse	0,500
Chaux de marbre	0,100
Essence de térébenthine	25

Vernis pour wagons et machines II (3).

	Kilos.
Copal Bornéo	10
Huile de lin à vernis	15
Résinate de plomb et de manganèse	1
Chaux de marbre	0,250
Essence de térébenthine	20

(1) *La Nature*, suppl. 1917.

(2) O. Prager, Peintures et vernis pour wagons (*Chemische Technische Fabrikant*, 1919, nos 8 et 9).

(3) O. Prager, *loc. cit.*

SICCATIFS LIQUIDES (1).

Siccatifs foncés.

a)

	Kilos
Litharge	4
Terre d'ombre	4
Bioxyde de manganèse	4
Acétate de plomb	4
Huile de lin	28
Essence de térébenthine	56
	100

b)

	Kilos.
Minium	8
Acétate de plomb	8
Huile de lin	28
Essence de térébenthine	56
	100

Siccatif pâle.

	Kilos.
Borate de manganèse	8,300
Acétate de plomb	6,300
Huile de lin	30,100
Essence de térébenthine	55,300
	100

VERNIS RÉSISTANT A LA CHALEUR (2).

	Grammes.
Acétate de cellulose	8
Kauri ou Dammar	6
Huile de lin cuite	12
Tétrachloréthane	35
Acétone	22
Benzol	30
Huile légère d'acétone	12

Dissoudre l'acétate de cellulose dans l'acétone et une partie du tétrachloréthane, le copal dans l'huile d'acétone et le restant du tétrachloréthane ; filtrer la solution de copal, mélanger les deux solutions et ajouter le reste des constituants.

(1) D'après ANDÈS.
(2) M. DESCHIENS, *Rev. des Prod. chim.*, 15 avril 1920.

VERNIS FONCÉ POUR CHÊNE (1).

Kauri	86 kilos.
Huile de lin	190 litres.
Litharge	6kg,800
Sulfate de zinc	6kg,800
Essence	160 litres.

VERNIS IMPERMÉABLE POUR CUIRS (2).

Colophane	33
Huile de lin	33
Cire vierge	1
Essence	33

SICCATIFS A LA NAPHTALINE (3).

a. *Foncé.* — Il est obtenu en chauffant l'huile de lin avec un mélange de naphtaline et d'oxyde de plomb. La masse est ensuite additionnée d'essence de térébenthine.

b. *Clair.* — La cuisson de l'huile se fait avec un mélange de litharge en poudre, de borate de manganèse et de naphtaline. La dilution se fait à l'essence de térébenthine.

SICCATIF BLOND (4).

Colophane	100
Chaux	5 à 6

La chaux étant complètement incorporée, on ajoute :

Acétate de plomb	3 à 5
Borate de manganèse	1 à 5

On étend avec une quantité convenable de dissolvant.

SICCATIFS AUX RÉSINATES ET LINOLÉATES (5).

On chauffe la colophane jusqu'à 180-220° et incorpore les oxydes métalliques aux températures suivantes : chaux 220-250° ; oxyde

(1) *Rev. de Chim. indust.*, 1899, p. 143.
(2) M. ROSIER, Brevet français 483 226, 1917.
(3) TRAINE, Brevet anglais 5 251, 1903.
(4) *Les Matières grasses*, mars 1917.
(5) E. ANDÈS, Préparation des siccatifs liquides (*Mon. scient.*, 1916, p. 324, d'après *Chemische Revue*, 1913).

de plomb 230-240°; oxyde de manganèse 240-250°. Après refroidissement suffisant on ajoute le dissolvant.

I

Résine de palmier	60
Colophane	20
Chaux	6
Litharge	5
Dissolvant	75

II

Résine de palmier	30
Colophane:	30
Chaux	4
Linoléate de manganèse	4
Huile de soja traitée	15
Dissolvant	125

L'huile de soja traitée est cette huile chauffée à 280° et additionnée de 4 p. 100 de litharge.

III

Colophane	50
Résines inférieures (?)	50
Litharge	1,5
Oxyde de manganèse hydraté	1,5
Huile de soja traitée	15
Dissolvant	150

IV

Colophane	50
Résine de palmier	50
Chaux	6
Litharge	2
Oxyde de manganèse hydraté	0,75
Huile de soja traitée	15
Dissolvant	120

V

Colophane	33,30
Chaux	2,66
Litharge	5,30
Oxyde de manganèse hydraté	1,35
Essence minérale	10,30
Dissolvant	75

CHAPITRE III

PROPRIÉTÉS DES VERNIS GRAS

Les facteurs qui interviennent pour donner aux vernis gras les propriétés que nous allons décrire sont fort nombreux. On exige de ces vernis beaucoup de qualités qui, souvent, sont fort difficiles à réunir. D'autre part, les défauts qu'ils peuvent présenter sont également très nombreux. De sorte que, pour arriver à la perfection, un examen attentif des matières premières et un grand soin dans la fabrication sont indispensables. Nous avons déjà signalé l'importance du choix des gommes. Il en est de même pour l'huile de lin ; jadis on ne fabriquait les beaux vernis qu'avec l'huile de lin de pays, qu'on laissait vieillir au préalable le plus longtemps possible. Une bonne huile de lin de Bombay donne d'excellents résultats, tandis que l'huile de lin de Plata est certainement inférieure.

Un vernis qui vient d'être fabriqué est imparfait. Il ne prend toutes ses qualités que par un séjour prolongé en réservoir. On comprend d'ailleurs que toutes les petites impuretés en suspension ne peuvent gagner que lentement le fond du réservoir ; mais s'il n'y avait que cette condition à réaliser on gagnerait aisément un temps considérable par un simple passage au filtre-presse. En vieillissant, le vernis est soumis à une sorte d'oxydation lente, qu'on peut suivre en examinant les vernis siccativés au manganèse qui diminuent de coloration avec l'âge. Ainsi, un vernis nettement rouge immédiatement après fabrication aura une teinte jaune orange après un an de conservation en réservoir et l'intensité de la coloration aura piminué. Si l'on pouvait conserver pratique-

ment les vernis dans des récipients en verre, soumis à l'action de la lumière, ils seraient décolorés fortement et assez rapidement : on peut aisément s'en convaincre en faisant l'expérience dans un tube à essais.

L'âge du vernis a donc une grande importance et, pendant fort longtemps, on a attribué à ce simple facteur une très large part dans la réputation dont jouissent les vernis anglais. Il n'y a plus, maintenant, que les fabriques anglaises pour consentir à l'immobilisation de capitaux que représente la constitution d'un stock en matières premières et en produits fabriqués, car les industriels français n'ont pas hésité à entrer dans cette voie.

Pendant qu'ils vieillissent, pendant qu'ils subissent une sorte de lente maturation, les vernis prennent peu à peu de la qualité et nous l'avons constaté un nombre considérable de fois, en essayant le même vernis immédiatement après fabrication et à des époques de plus en plus éloignées. Ces essais, répétés tous les mois, nous ont montré qu'après trois mois de conservation le vernis commençait déjà à prendre quelques qualités; au bout de six mois, c'était un bon vernis ; après un an de conservation, il était parfait.

Une bonne filtration avant la mise en réservoir est une excellente précaution ; mais en combinant la filtration et l'action de l'oxygène ou de l'ozone on ne peut pas arriver aux mêmes résultats que par le simple vieillissement.

En raison du grand nombre des types de vernis gras on comprend la nécessité d'avoir de très grands magasins, appelés *réserves*, pour conserver les vernis fabriqués pendant le long laps de temps nécessaire à leur vieillissement.

Les magasins à vernis sont chauffés l'hiver, car il faut éviter soigneusement l'action du froid qui est désastreuse pour les vernis. La figure 25 (page 430) représente le magasin à vernis de l'usine que nous avons dirigée à Saint-Denis.

Coloration. — On cherche toujours à produire un vernis peu coloré. Pour obtenir un vernis très pâle il est nécessaire de faire un choix particulier des gommes et de l'huile de lin (l'huile bien décolorée est précieuse dans ce cas) et d'employer la méthode de siccativation à froid. Le triage des gommes doit être pratiqué très minutieusement pour écarter les morceaux colorés et ceux

renfermant des impuretés, les premiers donnant naturellement des vernis colorés et les seconds colorant l'ensemble par suite de la carbonisation des impuretés pendant la fusion. Il convient aussi d'éviter l'emploi des poussières de gomme qui foncent beaucoup à la fonte.

Non seulement les vernis doivent être peu colorés, mais il faut aussi qu'ils soient clairs et transparents. Les vernis contenant un grand excès de siccatif peuvent perdre une partie de leur transparence.

Les moyens industriels pour obtenir des vernis pâles sont donc le choix des matières premières et du mode de siccativation.

Pour améliorer la nuance des vernis trop foncés on a proposé de les filtrer à chaud sur du noir animal, mais c'est un moyen beaucoup trop onéreux. On arrive à de meilleurs résultats en employant l'ozone, qui agit à la fois comme décolorant et comme siccativant.

Consistance. — La consistance d'un vernis est déterminée par l'addition du solvant volatil ; mais si la consistance normale, pour application facile au pinceau, est obtenue avec des proportions *anormales* de solvant volatil, le vernis présentera une série de défauts. Il ne faut pas oublier, en effet, que le dissolvant disparaît à peu près complètement pendant que le vernis sèche. C'est pourquoi un vernis qui contient trop de dissolvant volatil, un vernis trop *léger*, donnera une couche protectrice trop mince et manquant de brillant. On dit alors que le vernis *se tasse* ou *s'enfonce.* Un tel vernit ne *garnit* pas ; on pourrait dire, par comparaison avec les couleurs, qu'il manque de *pouvoir couvrant.*

Ce défaut ne se constate pas, d'ailleurs, qu'avec les vernis contenant un excès de dissolvant volatil. Il se produit également quand on donne une seconde couche de vernis sur une couche précédente insuffisamment sèche. Le défaut contraire, c'est-à-dire l'insuffisance de dissolvant volatil, conduit à des vernis difficiles à employer et qui donnent, au moment de l'application, une couche paraissant très brillante, mais qui, étant trop épaisse, ne sèche pas normalement. L'épaisseur de la couche ne permet pas aux parties profondes de sécher ; il en résulte des affaissements partiels faisant perdre à l'ensemble son uniformité. Dans ce cas, on dit que le vernis *ride.*

Comme précédemment, des vernis bien au corps peuvent également présenter ce défaut qui n'est plus attribuable, alors, à une mauvaise fabrication, mais à des conditions défectueuses d'emploi. On le constate, par exemple, quand il se produit des variations brusques et considérables de température ou quand le vernis est employé trop grassement.

Séchage. — Les applications des vernis gras étant fort nombreuses, il en résulte qu'on exige, pour le séchage des vernis, des temps très différents, pour les vernis séchant à l'air. Comme la température a une influence marquée sur la durée du séchage, on utilise cette action pour préparer des vernis particuliers qui ne sèchent et durcissent convenablement qu'à l'étuve ou au four.

Pour les vernis séchant à l'air, la siccativation est obtenue par les divers moyens que nous avons indiqués. Les beaux vernis pour voitures, par exemple, ne sèchent parfois qu'en vingt-quatre heures tandis que les vernis flatting sont secs au bout de six heures et que certains vernis gras pour meubles sèchent en trois à quatre heures.

Il est parfaitement connu qu'un même vernis sèche beaucoup plus vite en été qu'en hiver ; si, dans cette dernière saisson, le vernis est employé par temps humide, il sera encore beaucoup plus long à sécher. En été, un phénomène contraire se produit si la température est très élevée : le vernis sèche très rapidement, mais il ne durcit que lentement.

De ces considérations on conclut que l'application d'un vernis doit toujours être faite sur des surfaces bien sèches et qu'il convient de ne pas vernir à l'extérieur quand l'atmosphère est humide.

En dehors des moyens de siccativation, il faut encore tenir compte des proportions entre la gomme et l'huile : les vernis très siccatifs tiennent toujours peu de gomme ; nous en avons vu deux exemples avec le flatting et la colle d'or.

L'usage d'une quantité exagérée de siccatifs donne des vernis laissant une surface *striée*.

Brillant. — Le brillant est la qualité primordiale des vernis ; la surface obtenue doit être unie comme une glace, Le vieillissement des vernis en réservoir leur fait acquérir du brillant, mais, pour cela, il faut avoir réalisé d'autres conditions pendant la fabrica-

tion elle-même : employer d'abord une huile très claire, bien reposée et de première qualité et choisir convenablement les gommes. Les résines dures donnent un très beau brillant et un brillant durable. La colophane, en effet, donne également des vernis brillants, mais ce brillant disparait très rapidement. La proportion d'huile joue son rôle et les vernis très brillants sont chargés en huile. Enfin il ne faut pas les siccativer trop ; il faut, au contraire, réduire autant que possible la quantité de siccatifs. Pour les beaux vernis, les peintres demandent un bel *rrondi* et un bon pouvoir couvrant, c'est-à-dire que la couche finale donne une surface bien brillante et bien nette. De tels vernis sont toujours très gras et à séchage lent.

Si le beau brillant est obtenu avec une résine de qualité inférieure, il ne tarde pas à disparaître, la surface devient mate et, quelquefois, les vernis *blanchissent*, et ne restent pas sur l'objet qu'ils recouvrent. Sous la simple action de l'humidité ou de la pluie le même phénomène peut se produire. Dans ce cas, on peut être certain que le vernis est à base de colophane.

Quelquefois le brillant disparaît par suite de la production d'une sorte de buée à la surface qui paraît recouverte d'un brouillard : on dit que le vernis *voile*. Or, on a constaté le fait avec de bons vernis. Il peut se produire s'il y a condensation d'eau pendant le séchage ou sous l'influence de certains gaz contenus dans l'air. Une mauvaise cuisson des gommes, laissant des corps huileux, peut conduire à des vernis voilant.

Mais s'il est possible de trouver des explications pour certains cas, il en est d'autres où, au contraire, il est à peu près impossible de savoir pourquoi un vernis a voilé. A ce propos nous rappellerons ce que nous avons été amené à constater il y a de nombreuses années (1).

« Ayant appliqué sur un grand panneau une peinture au vernis d'une maison X.... nous avons, après séchage et polissage de la peinture, appliqué une couche de quatre vernis à finir, vernis provenant de quatre fabricants différents, deux anglais, un français et le vernis à finir X. Après séchage, les trois premiers

(1) Manuel du fabricant de vernis, p.1

vernis à finir étaient voilés à des degrés différents ; le quatrième seul ne l'était pas. L'expérience, répétée plusieurs fois, dans une pièce chauffée, ou à l'extérieur, a toujours donné les mêmes résultats. Ajoutons que tous ces vernis, appliqués sur une simple couche de couleur recouverte d'un vernis flatting, de *même fabrication*, ont donné des résultats parfaits et n'ont présenté aucun voile. Cette expérience tendrait à prouver ce fait généralement admis, parfois discuté, qu'il est indispensable, dans un travail, d'employer, du commencement à la fin, des vernis de même fabrication ; pourtant, dans bien des cas, nous avons également constaté qu'un vernis à finir Z, appliqué sur un vernis flatting Y, donnait de très bons résultats. On constate souvent des défauts en appliquant un vernis à finir Z sur un Japon à caisses Y. »

Élasticité. — On peut poser comme règle générale que l'élasticité d'un vernis est fonction de la quantité d'huile qu'il contient, à condition que celle-ci soit siccativée normalement, ce qui conduit immédiatement à cette conclusion qu'un vernis très élastique ne pourra pas être en même temps très siccatif. La quantité d'huile que l'on peut incorporer varie, comme nous l'avons vu, avec la nature des résines employées ; de sorte que, selon la résine entrant en fabrication, la même élasticité pourra s'obtenir avec des proportions différentes d'huile.

Quand on emploie une quantité d'huile trop faible, on obtient un vernis sec, sans élasticité et qui risque de se détacher de la surface qu'il recouvre. Un vernis présentant ce défaut est un vernis qui *saute* ou *s'écaille.*

Nous avons vu, à propos du flatting, qu'il devait être poli sans repousser au gras ; ce défaut peut provenir de l'emploi d'une trop grande quantité d'huile pour la résine utilisée. Quelquefois, pour avoir un beau brillant, on emploie, en première couche, un vernis maigre que l'on ne polit pas, mais dont on fait simplement disparaître légèrement le brillant en le *chiffonnant*, à l'aide d'un tampon mouillé contenant un peu de ponce en poudre. Si le vernis contient trop d'huile, le chiffonnage ne laissera qu'une surface trop brillante pour une application normale d'une seconde couche : on dit alors que la première couche *refuse.* Quand on cherche à obtenir de l'élasticité en substituant aux gommes dures des gommes

demi-dures, il convient de ne pas descendre trop bas dans l'échelle des gommes si on ne veut pas arriver à des vernis par trop communs.

Durée. — Les vernis élastiques, préparés aux gommes dures, présentent le maximum de solidité à l'extérieur. On augmente considérablement la durée d'un bon vernis en prenant des soins d'entretien : c'est ce qui arrive pour les voitures de luxe dont les panneaux conservent longtemps leur brillant.

La durée d'un vernis est essentiellement variable avec les conditions d'exposition auxquelles il est soumis et la fatigue qu'il a à supporter. Dans des conditions normales, les meilleurs vernis ne conservent guère leurs principales propriétés que pendant deux ou trois ans. Au bout de ce temps, le brillant, qui se conserve parfait pendant quelques mois, est déjà tombé dans une grande proportion. Il disparaît ensuite complètement, dans un laps de temps plus ou moins long.

Si la surface vernie est soumise à une fatigue excessive, cas, par exemple, des panneaux des wagons, les phénomènes ci-dessus se produisent plus rapidement.

C'est pourquoi on emploie les gommes dures dans les vernis pour extérieur. Avec une gomme tendre le brillant disparaît très rapidement.

On a beaucoup écrit au sujet de la solidité des vernis anciens, particulièrement sur le vernis Martin : « nous avons vu au *British Museum* de Londres, des objets recouverts de vernis Martin, qui offraient à l'œil la netteté, le brillant d'une couche de beau vernis appliqué récemment (1) ». Ces meubles ont été vernis vers le milieu du XVIII^e siècle ; nous les avons également vus à Londres et bien qu'ils soient encore brillants, nous ne les avons pas trouvés dans un état aussi remarquable que celui indiqué par M. Naudin. D'ailleurs, aucune comparaison n'est possible entre les conditions auxquelles ont été soumis ces meubles et celles qu'on impose maintenant aux objets qui sont à l'extérieur. Quoi qu'il en soit, les vernis Martin étaient remarquables ; mais n'oublions pas qu'à cette époque la fabrication des vernis n'était pas une *industrie*.

Amollissement. — Certains vernis s'amollissent. On a attribué

(1) NAUDIN, Fabrication des vernis, p. 128.

le fait à l'emploi de l'huile de lin de Plata (1). C'est une opinion sujette à caution, bien qu'il soit évident que l'huile de lin de Plata ne convienne pas dans la fabrication des vernis. Nous pensons plutôt que l'amollissement provient de l'usage d'une gomme trop

DÉFAUTS CONSTATÉS	CAUSES	
	DE FABRICATION	D'APPLICATION
Insuffisance de siccité.	Mauvaises proportions dans les différents éléments constitutifs. Manque de produits siccatifs. Mauvaise cuisson de l'huile, ou huile falsifiée.	Applications faites l'hiver dans les endroits humides.
Vernis s'enfonçant.	Excès de dissolvant volatil.	Applications sur couches antérieures incomplètement sèches.
Vernis ridant.	Manque de dissolvant volatil.	Exagération dans la quantité de vernis employé.
Vernis striant.	Excès de siccatifs.	Manque de travail de la couche de vernis.
Vernis blanchissant.	Mauvaises gommes, addition de colophane et excès de siccatifs.	
Vernis voilant.	Mauvaise cuisson des gommes, manque d'élasticité.	Gaz nuisibles dans l'air ; exposition trop hâtive à l'humidité, etc.
Vernis sautant ou s'écaillant.	Insuffisance d'huile, mauvaise qualité des gommes.	
Vernis repoussant au gras.	Excès d'huile.	
Congélation.		Vernis appliqués trop froid.
Vernis crevassant.	Mauvaise qualité des matières premières.	Application sur couche antérieure incomplètement sèche ou trop épaisse.
Vernis suintant.		Application sur couche antérieure poncée trop tôt.

tendre. Les graines de lin contenant de la graine de moutarde donnent une huile conduisant à des vernis qui s'amollissent facilement quand la température à laquelle ils sont soumis dépasse 40°.

(1) *Farben Zeit.*, n° 3, 1906.

*
* *

Nous avons indiqué ci-dessus les principaux défauts que l'on peut rencontrer dans l'usage des vernis gras. Gardner a publié à ce sujet une fort intéressante brochure : *Méthode américaine pour la peinture en voitures et les tours diaboliques des vernis*, où l'on trouve des quantités d'observations.

M. Faurax, de Lyon, nous a communiqué ses observations personnelles sur le voile constaté par l'action des rayons lunaires sur des panneaux venant d'être vernis.

Nous avons résumé dans le tableau p. 513 les défauts des vernis et les causes connues de ces défauts (1).

*
* *

M. Tixier a donné une théorie nouvelle de la fabrication des vernis (2). Nous l'avons examinée en détail au début de ce volume.

On peut regretter, à côté de considérations théoriques qui ne sont pas sans intérêt, des affirmations par trop absolues, que la pratique journalière ne permet pas d'admettre. Exemple ces deux *règles techniques* : « Les copals prennent d'autant moins d'huile de lin que celle-ci est plus condensée » ; « les gommes prennent d'autant plus d'huile de lin que celle-ci est plus oxydée (3) ». L'auteur dit également : « C'est aussi à la cuisson modérée des gommes que les vernis anglais doivent leur odeur spéciale assez recherchée qui est le fait des gommes et non de l'emploi d'essences exotiques, américaines ou autres, comme on le prétend. » Or, l'odeur des vernis anglais est uniquement due à celle de l'essence employée.

(1) Manuel du fabricant de vernis, p. 195.
(2) Essai sur les vernis (*Moniteur scientifique*, juin 1904).
(3) *Id.*, *ibid.*, août 1905.

CHAPITRE IV

ANALYSE ET ESSAIS DES VERNIS GRAS

Analyse.

L'analyse d'un vernis gras constitue une opération longue et délicate et les conclusions auxquelles on peut arriver sont souvent bien fragiles. Nous examinerons successivement les diverses déterminations qui peuvent être faites.

Densité. — La densité s'obtient aisément avec la balance de Mohr. Les constituants des vernis gras expliquent pourquoi la densité est toujours inférieure à 1. Pour des vernis préparés à l'essence de térébenthine nous avons trouvé les chiffres suivants :

Vernis superfin à caisses	$D_9 = 0,952$
— à trains n° 2	$D_{10} = 0,951$
— à carrioles	$D_{10} = 0,955$
— flatting	$D_9 = 0,940$
— extérieur pâle	$D_9 = 0,949$
— intérieur pâle	$D_{10} = 0,953$
— — n° 2	$D_9 = 0,959$
Siccatif liquide	$D_9 = 0,952$
Vernis pour lames	$D_{21} = 0,953$

Les vernis dans lesquels on a substitué le white-spirit à l'essence de térébenthine ont, naturellement, une densité plus faible encore :

Vernis pour intérieur	$D_9 = 0,944$
Siccatif liquide	$D_9 = 0,856$

Viscosité. — La mesure de la viscosité est le moyen scientifique de se rendre compte de la consistance des vernis.

L'ixomètre de Barbey, appareil coûteux, donne les viscosités suivantes à 35° :

Vernis superfin à caisses	45
— —	28
— —	29
— —	34
Vernis à trains n° 2	30,7
— — n° 2	49,5
— flatting	40,5
— —	40,3

Nous avons fait ces déterminations sur des vernis de diverses marques. Ils montrent combien la consistance des vernis est variable. Nous avons souvent remarqué que les vernis anglais étaient moins corsés que les vernis français.

E. Valenta emploie la méthode à la bille. Dans un large tube, avec robinet à sa partie inférieure, on place le vernis à examiner et on laisse tomber une bille en argent. A l'aide d'un métronome on fixe le temps qu'elle met à gagner le robinet. Il est indispensable que le tube soit maintenu dans une position rigoureusement verticale (1).

L'appareil Ostwald permet de mesurer la viscosité à différentes températures, d'une manière très simple ; n étant la viscosité, avec un viscosimètre donné on a :

$$n = k\,d\,t$$

d = densité du liquide à la température de l'expérience ;
k = constante du viscosimètre.

Connaissant la viscosité absolue n_1 d'un liquide type, à la température de l'expérience, on calcule facilement k et la viscosité n_2 à la même température d'un autre liquide de densité d_2.

$$n_2 = \frac{n_1}{d_1\,t_1}\,d_2 t_2 = k\,d_2 t_2$$

Le viscosimètre de Baume est une réalisation pratique de ce principe. Le tube viscosimétrique (fig. 27) est un tube capillaire, prolongé par un tube de plus grand diamètre. Au-dessus du tube

(1) Appareil pour la détermination de la viscosité des vernis (*Bull. Soc. chim.*, II, 1907, p. 125, d'après *Chem. Zeit.*, t. XXX, 1906).

capillaire se trouve une boule, avec deux points de repère *a* et *b*. Ce tube se fixe dans une jaquette thermostatique (fig. 28), à l'aide d'un bouchon de caoutchouc à deux trous. L'autre trou porte un tube guidant un thermomètre. Sur ce tube se trouve soudée une branche T où se fixe une poire en caoutchouc. L'ensemble

Fig. 27. — Tube viscosimétrique.

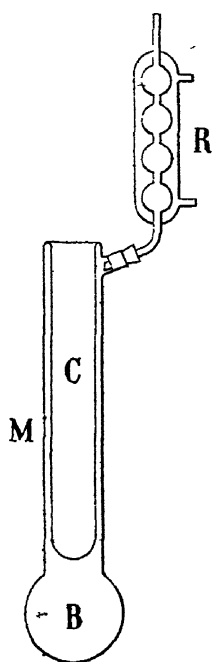



Fig. 28. — Jaquette thermostatique et son réfrigérant.

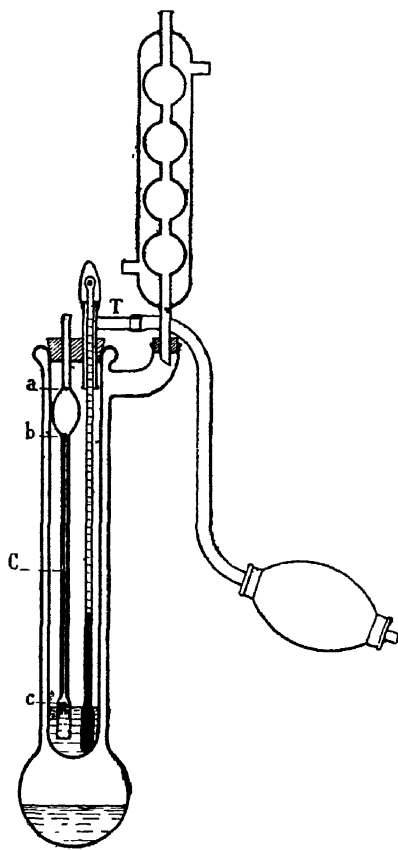



Fig. 29. — Viscosimètre Baume complet.

de l'appareil est représenté figure 29. L'inventeur décrit ainsi l'usage de son appareil :

« Nettoyer avec soin à la benzine, puis à l'alcool et enfin à l'éther le viscosimètre et la capacité intérieure C de la jaquette. Sécher par un courant d'air.

« Introduire dans le ballon de la jaquette le liquide thermostatique convenable avec quelques perles de verre, et monter le réfrigérant.

« Introduire dans la capacité laboratoire C 20 centimètres cubes du liquide à essayer.

« Mettre en place le thermomètre et le viscosimètre comme l'indique la figure 29 en réglant la hauteur de ce dernier de façon que l'huile affleure exactement au trait de repère *c*.

« *S'assurer à ce moment que le viscosimètre est bien vertical.*

« Faire bouillir le liquide de la jaquette pendant un quart d'heure, afin que l'huile prenne exactement la température du thermostat.

« Placer la poire de caoutchouc sur la branche libre du tube en T et par compression d'air faire monter l'huile dans le viscosimètre, un peu au-dessus du point de repère *a*.

« Enlever complètement la poire et suivre la descente du niveau de l'huile. On déclenche le chronographe lorsque le ménisque passe en face du trait de repère *a* et on l'arrête au moment où le ménisque passe en face du point de repère *b*. Soit *t* le nombre de secondes donné par le chronographe.

« Attendre cinq minutes et recommencer la mesure. On doit retrouver le même temps *t* à quelques dixièmes de seconde près. Dans le cas contraire, attendre quelques minutes et recommencer les mesures jusqu'à ce que les temps trouvés dans deux mesures successives concordent. »

On transforme en degrés Barbey en employant la formule :

$$F = \frac{48,5}{k t}$$

Pour chaque appareil le constructeur indique une constante $k_0 = \frac{48,5}{k}$. On obtient donc le degré Barbey en divisant cette constante par le temps d'écoulement mesuré expérimentalement.

On déterminera aisément la viscosité à 0° en plaçant le viscosimètre dans un bain de glace.

Nous avons fait quelques déterminations à l'aide de cet appareil, en opérant sur de très vieux vernis, conservés dans des récipients bien bouchés et plâtrés. Malgré ces précautions on verra, par l'examen des chiffres ci-dessous donnant les viscosités en degrés Barbey, que certains types avaient épaissi considérablement.

	Viscosité à 30°
	—
Flatting	44,7
—	14,6
Vernis extérieur	29,6
Mixtion à dorer	23,0
Siccatif extra fort	100,0
— —	131,0

Dosage de l'essence. — La distillation simple, même dans le vide, ne permet pas de séparer la totalité de l'essence contenue dans un vernis gras. Barreswil avait tourné la difficulté en broyant le vernis avec de l'oxyde de zinc, délayant la pâte obtenue avec une quantité suffisante d'eau et filtrant. L'essence est retenue dans le magma; ce magma, repris par l'eau et distillé, permet de recueillir toute l'essence dans les dix premiers centimètres cubes qui distillent (1).

La méthode la plus pratique a été indiquée par C. Parker et M. Hhiney. La distillation se fait en présence d'eau et de grenailles d'étain, dans un ballon de 400 centimètres cubes.

Vernis	25 grammes
Eau	100 —

Dans une éprouvette graduée, on recueille 95 centimètres cubes de liquide composé d'eau et d'essence qui surnage. On lit le volume de cette dernière et l'on ajoute au chiffre trouvé 0gr,3, terme correctif pour la faible solubilité de l'essence dans l'eau (2).

Nous avons trouvé par cette méthode :

	P. 100
	—
Vernis superfin à caisses	41,30
— —	48,90
— flatting surfin	55,70
— —	56,60
— à trains n° 2	50,50

D'après H. Wolff, les nombres ainsi obtenus seraient en général trop faibles. Pour arriver à distiller la totalité de l'essence, il

(1) *Répert. de Chim. pure et appl.*, 1867, p. 444.
(2) *Monit. scient.*, janvier 1895.

chauffe le vernis dans un ballon, sans dépasser 110°, et fait passer un courant de vapeur d'eau. On condense ce qui distille (1).

Cette méthode par entraînement est celle qui est le plus souvent adoptée. Toutefois, d'autres méthodes ont encore été proposées.

C. L. Brown ajoute à un poids déterminé de vernis douze fois son volume de chloroforme ou d'éther. La solution ainsi obtenue est mise à évaporer sur une lame de verre dépoli. On opère soit à l'air, soit dans un courant de gaz d'éclairage ; on s'arrête quand on est arrivé à poids constant (2). Cette méthode peut convenir pour un vernis qui ne contient pas d'huile, mais la différence de poids ne correspond pas au dissolvant volatil, dans le cas d'un vernis gras. En effet, pendant la dessiccation, le dissolvant disparaît, mais l'huile du vernis augmente de poids en s'oxydant ; il y a donc lieu à correction.

W. Broughton fait simplement sécher le vernis en couche mince sur un disque métallique et détermine la perte de poids ; il opère à l'étuve à 110-115°. Bien que Broughton déclare obtenir ainsi des résultats plus précis que par la distillation à la vapeur d'eau, il convient de faire les mêmes remarques que pour le procédé Brown. Toutefois, en raison de la température à laquelle Broughton fait sécher le vernis, l'augmentation de poids due à l'oxydation de l'huile est plus faible que dans la méthode Brown ; d'après certains auteurs, ainsi que nous l'avons vu à propos de l'étude de l'huile de lin, on pourrait même la considérer comme nulle (3).

Dosage de l'huile. — C'est une détermination qu'on ne peut pas faire d'une manière exacte. En étalant un vernis sur une plaque de verre et en le laissant sécher, d'abord à l'air et ensuite à l'étuve, à 100-110°, le dissolvant volatil disparaît, l'huile se transforme en linoxine et un épuisement de la pellicule sèche peut permettre d'en séparer la gomme en laissant la linoxine, du poids de laquelle on déduit le poids de l'huile, en calculant sur une absorption d'oxygène de 15 à 16 p. 100. L'épuisement de la pellicule sèche se fait à l'alcool amylique ; il est fort long.

(1) Sur l'analyse des vernis (*Monit. scient.*, 1913, p. 167).

(2) Détermination quantitative du dissolvant et du constituant des vernis (*Ann. Chim. analyt.*, 1915, p. 45, d'après *Journ. of Soc. of chem. Ind.*, 1914, p. 1020).

(3) Dosage du solvant volatil dans les vernis à l'huile (*Bull. Soc. chim.*, II, 1917, p. 288).

En opérant dans ces conditions, nous avons obtenu :

	P. 100
Vernis superfin à caisses	35,15
— — —	45,55
— — —	40,00
— flatting	34,20
— —	30,70
— —	30,20

Les chiffres ainsi obtenus sont faibles parce que, ainsi que nous l'avons déjà dit, nous considérons le chiffre de 15 à 16 p. 100 pour l'absorption d'oxygène comme trop élevé.

Dans l'étude de l'huile de lin, nous avons signalé le travail de Freund indiquant que l'augmentation de poids passe par un maximum pour diminuer ensuite et nous avons montré combien les chiffres indiqués étaient variables avec les auteurs et surtout avec les conditions de l'expérience, puisque Holden et Radcliffe ont signalé qu'à 100° l'huile de lin n'augmentait que de 7,8 p. 100 et que, à 150°, le séchage avait lieu *sans* augmentation de poids.

On voit combien tous ces chiffres sont différents. Nous avons pris le chiffre de 6 p. 100 parce que, en séchant l'huile de lin en couches minces, dans les mêmes conditions que les vernis, c'est le chiffre moyen que nous avons obtenu. Nous avons constaté, en préparant une série de vernis dans lesquels nous connaissions, par conséquent, la quantité d'huile et dont nous avons déterminé cette quantité analytiquement, qu'en prenant comme augmentation du poids de l'huile le chiffre de 15-16 p. 100 on avait *toujours* des chiffres trop faibles :

	Quantités mises.	Quantités dosées.
N° 1	51,94	46,72
N° 2	51,94	46,60
N° 3	51,94	49,50
N° 4	50,35	48,10
N° 5	50,35	47,00
N° 6	49,64	46,57
N° 7	51,44	46,63
N° 8	51,95	47,96
N° 9	51,95	47,68
N° 10	51,95	47,68
N° 11	53,11	51,43

En calculant l'huile d'après l'une et l'autre absorption, on trouve :

	Quantités mises	Quantités dosées	Différences avec 15-16 p. 100	Différences avec 6 p. 100
	—	—	—	—
N° 1.............	51,94	50,50	5 22	1,44
N° 2.............	51,94	50,40	5,34	1.54
N° 3.............	51,94	53.60	2.44	1,66
N° 4.............	50.35	52,00	2.25	1,65
N° 5.............	50.35	50.80	3.35	0,45
N° 6.............	49,64	50,34	3,07	0,70
N° 7.............	51.44	50,41	4,81	1,03
N° 8.............	51,95	51.85	3,99	0,10
N° 9.............	51,95	51,35	4,27	0.60
N° 10............	51,95	51,35	4.27	0.60
N° 11............	53,11	55.60	1.68	2.49

Le facteur 6 p. 100 conduit donc à des résultats plus exacts.

Parmi les critiques faites par M. Tixier, se trouve celle relative à l'augmentation du poids de l'huile pendant le séchage du vernis en couche mince. Cet auteur a remarqué qu'une huile siccative, étalée en couche mince, sur une lame de verre, donnait une augmentation qui diminuait avec le poids de l'huile :

Grammes	Gain p. 100.
—	—
0,100...................................	17,0
0 200...................................	14,0
0.300...................................	12.0
0.400...................................	9.5
0,500...................................	8,2

Si la dessiccation se fait sur une feuille de papier buvard imprégnée sur les deux faces, le gain est de 18,74 p. 100. Suivant la cuisson de l'huile, le même auteur a observé des gains variant de 5 à 18 p. 100.

Mais M. Tixier reconnaît qu'un vernis récent donne un extrait sec très sensiblement correspondant à sa composition. Or les vernis sont conservés dans des réservoirs généralement très hauts et fermés. Il ne tarde pas à se former, à la surface du vernis, une pellicule protectrice contre l'action de l'air.

Dosage de la gomme. — La pellicule sèche est épuisée au Soxhlet, par l'alcool amylique qui, dans certains cas, peut dis-

soudre *complètement* la gomme. En évaporant la solution on peut peser la gomme. Le poids obtenu est presque toujours trop faible. Il s'explique d'abord par ce fait que la gomme a déjà perdu une partie de son poids par l'opération de la fusion et que la solubilité complète n'est qu'une exception.

M. Tixier a encore fait remarquer que les divers produits de transformation des gommes et de l'huile se partagent entre l'insoluble et le soluble, quand on opère le traitement par l'alcool amylique. Cette observation est parfaitement juste et les chiffres que nous donnons ci-dessous en sont la preuve.

		Quantités mises.	Quantités dosées.
	N° 1	27,20	28.27
	N° 2	27,20	14,08
	N° 3	22,00	14,30
(Zanzibar)	N° 4	20.70	13,70
(Madagascar)	N° 5	20.70	18,18
(Kauri)	N° 6	20,70	22.40
(Brésil)	N° 7	20.70	21,80
(Copal d'Afrique)	N° 8	20,70	19,06
(Angola rouge)	N° 9	20,70	13,72
	N° 10	21.42	17,42
	N° 11	23.94	20,84

On peut remarquer que ces chiffres correspondent à la façon dont les résines naturelles se comportent vis-à-vis de l'alcool amylique. Les résines peu solubles donnent des chiffres beaucoup trop faibles et les résines très solubles des chiffres trop élevés.

Si l'on essaie d'examiner les gommes retirées de la solution amylique, pour être fixé sur leur nature, on ne peut arriver à aucune conclusion sérieuse ; on le comprend, puisque les gommes ont déjà subi une modification pour être rendues solubles et que le traitement analytique n'a pu que les altérer encore. Les déterminations faites sur la masse obtenue par évaporation donnent des chiffres sans aucune valeur.

Nous avons appliqué les méthodes indiquées pour les trois dosages précédents à toute une série de vernis et voici les résultats que nous avons obtenus (1) :

(1) Ch. Coffignier, L'analyse des vernis gras (*Rev. de Chim. ind.*, août 1918).

Vernis émail (hollandais).

Huile	55,22
Gomme	10,61
Essence	33,27
	99,10

Vernis superfin à caisses (français).

Huile	35,45
Gomme	12.89
Essence	50,93
	99,27

Vernis superfin à caisses (anglais).

Huile	45,55
Gomme	12.95
Essence	39,40
	98,80

Vernis flatting (anglais).

Huile	34,20
Gomme	10,13
Essence	55,65
	99,08

Vernis à finir (hollandais).

Huile	37,08
Gomme	17,59
Essence	45,10
	99,77

Vernis copal pour extérieur (hollandais).

Huile	52,97
Gomme	14,83
Essence	30,75
	98,55

Vernis flatting (belge).

Huile	30,95
Gomme	15,87
Essence	52,60
	99,42

Vernis pour meubles (français).

Huile	30,22
Gomme	11,05
Essence	57,64
	98,91

Vernis émail (hollandais).

Huile	49,45
Gomme	7,80
Essence	42,35
	99,60

Vernis pour extérieur (hollandais).

Huile	41,66
Gomme	19,20
Essence	38,85
	99,71

Vernis pour extérieur (belge).

Huile	46,53
Gomme	15,10
Essence	38,20
	99.83

Vernis émail (belge).

Huile	50,45
Gomme	6,70
Essence	42,24
	99,39

Vernis flatting (hollandais).

Huile	30,70
Gomme	15,87
Essence	53,44
	100,01

Il est certain que cette méthode est loin d'être exacte et nous reconnaissons même volontiers que. dans certains cas, elle donne, pour l'huile et la gomme, des résultats tout à fait inexacts : mais elle permet, en interprétant les résultats d'après les remarques que nous avons faites, d'avoir souvent des indications précieuses sur la nature du vernis analysé. C'est en l'utilisant que nous sommes arrivé à reproduire des vernis sur lesquels nous n'avions, comme renseignements, que ceux donnés par cette méthode d'analyse.

* * *

Mc Hhiney a esquissé une méthode basée sur les considérations suivantes (1) :

a. Séparation des solvants volatils par entraînement à la vapeur d'eau.

b. Saponification alcoolique, puis traitement à l'acide : on sépare ainsi les acides gras, les dissolvants non volatils, les résines et la colophane. Dans la partie aqueuse se trouve la glycérine de l'huile que l'on peut doser.

c. L'insoluble traité par l'éther de pétrole donne en solution les acides gras incomplètement oxydés, la colophane et l'insaponifiable. Les acides oxydés et les résines se trouvent dans l'insoluble.

L'insaponifiable est extrait par les méthodes ordinaires. Les acides inoxydés sont éthérifiés à l'alcool méthylique et séparés par la méthode de Twitchell.

L'insoluble traité par l'alcool à 85° permet d'extraire approximativement les acides oxydés.

Nous n'avons pas trouvé de résultats analytiques d'après cette méthode.

Cendres. — En incinérant un poids connu de vernis on détermine la quantité de cendres et on examine celles-ci pour reconnaître la nature des métaux qu'elles renferment : généralement du plomb et du manganèse. On est ainsi fixé sur la manière dont le vernis a été siccativé. On arrive même, par dosage des métaux contenus dans les cendres, à fixer approximativement la composition du siccatif.

(1) *Proceedings of the Amer. Soc. for Testing Materials.* Philadelphie, 1908.

Recherches diverses. — Un vernis gras agité avec de l'eau ne doit présenter aucune réaction acide.

Fahrion a proposé de mesurer le degré d'oxydation d'un vernis par oxydation des acides gras : les acides gras non saturés donnent des oxyacides insolubles dans l'éther de pétrole et les acides gras suturés des oxyacides solubles (1).

HUILES MINÉRALES. — Une saponification incomplète par la potasse alcoolique indique la présence d'huiles minérales. Pour la recherche spéciale des huiles légères de pétrole, MM. Arami et Mellana séparent le dissolvant par entraînement à la vapeur d'eau et prennent sa température de dissolution dans l'aniline. Celle des huiles minérales bouillant entre 140° et 190° est comprise entre 60° et 70°, tandis que la température de l'essence de térébenthine varie de 16° à 20°. Au réfractomètre de Zeiss, l'indice de réfraction à 15° ne doit pas être plus faible que 66.

Le traitement du distillat par l'acide nitrique fumant permet de séparer les huiles minérales. On mesure leur volume et on prend leur densité. En appelant D_m la densité du distillat, D_0 la densité des huiles minérales séparées et en prenant comme densité moyenne de l'essence de térébenthine 0,865, le pourcentage d'huiles minérales est donné par la formule (2) :

$$\frac{0{,}865 - D_n}{0{,}865 - D_0} \times 100$$

HUILE DE BOIS. — Pour rechercher la présence de l'huile de bois dans un vernis, H. Wolff saponifie la partie non volatile de 10 grammes de vernis et mesure l'indice de réfraction des acides gras obtenus. Les acides éthérifiés, débarrassés des acides résiniques et traités à nouveau par la potasse, sont ensuite acidifiés, dissous dans l'éther et distillés. Les acides recueillis sont séchés dans l'acide carbonique et on mesure leur indice à 20°-70°, au butyroréfractomètre de Zeiss. On ramène l'indice à 15°,5 en employant le terme correctif 0°,6 par degré de température. Les huiles de bois de Chine et de lin, chauffées à 200°, ont donné, traitées dans les conditions précédentes, les chiffres respectifs de 103 et 73 degrés.

Résultats sur des vernis connus :

(1) *Monit. scient.*, mars 1892.
(2) Contribution à l'analyse des vernis (*Le Chimiste*, octobre 1911).

Résine gravitiquement.	Résine existante.	Acide gras.	Lecture Zeiss.
P. 100	P. 100	P. 100	Degrés
30,50	30,0	64,0	83,5
24,80	25,0	69,2	91,0

La lecture donne 25 et 40 p. 100 d'huile de bois et on avait mis 25 et 50 p. 100 (1).

Cobalt. — Depuis que les siccatifs au cobalt ont pris l'importance que nous avons signalée, G. Malatesta et Di Nola ont fait connaître une méthode pour la recherche de ce métal. Le vernis est additionné d'éther et on ajoute à la solution ainsi obtenue une solution concentrée de sulfocyanure d'ammonium qui donne une coloration bleue. On obtient une coloration rouge et un précipité rouge en agitant la solution éthérée avec une solution acétique de nitroso-β-naphtol. Avec le réactif à l'acide sulfonique 3-diaminioanthraquinone 1-2, on obtient une coloration vert foncé, puis séparation en deux couches: la supérieure est jaune, l'inférieure bleu foncé. Quand il y a du manganèse, la solution éthérée précipite en bleu par l'eau oxygénée (2).

E. Jones fait une détermination colorimétrique du cobalt en opérant comme suit. Un poids connu des cendres du vernis est traité par l'acide chlorhydrique fort, puis par l'eau régale. On reprend ensuite à nouveau par l'acide chlorhydrique et on évapore à sec. On dissout dans l'eau chaude additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique et on amène à un volume connu.

A un volume déterminé de la solution on ajoute 5 centimètres cubes d'une solution de citrate d'ammoniaque :

Citrate d'ammoniaque....................	50 grammes
Eau....................................	25 cent. cubes
Ammoniaque D = 0,88....................	50 —

Après avoir amené à 100 centimètres cubes, on verse 5 centimètres cubes d'une solution de α-nitroso β-naphtol. On compare

(1) Analyse des vernis à l'huile (*Les Matières grasses*, décembre 1917, d'après *Farben Zeit. Chem. Abstr.*).

(2) Recherche du cobalt et du manganèse dans les vernis (*Ann. de Chim. analyt.*, 1915, p. 17, d'après *Journ. of Soc. of chem. ind.*, 1914, p. 798).

la couleur avec celles de solutions types de cobalt traitées dans les mêmes conditions.

On peut éliminer au préalable le manganèse par ébullition avec une solution de bismuthate de sodium qui précipite le manganèse (1).

COLOPHANE. — Les méthodes préconisées pour la recherche de la colophane sont nombreuses.

Réaction de Liberman. — Dans un tube à essais contenant quelques gouttes d'huile ou de vernis, on ajoute 10 centimètres cubes de chloroforme et 2 centimètres cubes d'anhydride acétique. On porte à l'ébullition et on verse quelques gouttes d'acide sulfurique ordinaire. S'il y a de la colophane, on constate une coloration rouge violette, qui passe assez vite au brun.

Nous avons constaté que cette réaction n'a lieu qu'avec une proportion assez forte de résine. Broughton déclare également que cette réaction n'est pas certaine et il effectue les essais suivants quand la réaction de Liberman a été négative (2) :

1° 25 centimètres cubes de vernis sont chauffés à 130° et on élimine le solvant par passage d'un courant de vapeur d'eau. La masse est reprise par un excès de potasse alcoolique, chauffée une demi-heure au bain-marie et additionnée d'un excès d'acide chlorhydrique. Après agitation, on remplit le ballon avec de l'eau chaude, de manière à amener la couche huileuse dans le col du ballon. On en prélève 5 centimètres cubes, que l'on fait bouillir avec 25 centimètres cubes d'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau. Après refroidissement, on verse 20 centimètres cubes d'éther et assez d'eau pour faire passer la solution éthérée dans le col du ballon. Cette solution filtrée est évaporée, et le résidu est séché à 110-115°, pendant une demi-heure. On en dissout 0gr,20 dans 5 centimètres cubes d'alcool à 97°. S'il y a de la colophane la solution est trouble ou donne un dépôt.

2° Dans un flacon taré, on évapore la solution éthérée et filtrée en quantité telle qu'elle laisse environ 1 gramme de produit sec à 115°. Le résidu est pesé exactement, on y ajoute 10 centimètres cubes d'alcool absolu et 3 centimètres cubes d'acide sulfurique

(1) Détermination colorimétrique du cobalt dans les peintures et vernis (*The Analyst*, 1918).

(2) Recherche de la résine dans les siccatifs (*Ann. de Chim. analyt.*, 1916, p. 167).

concentré. On fait bouillir trois minutes au réfrigérant à reflux et, après refroidissement, on sépare la solution éthérée, lave le flacon à l'eau et à l'éther, puis on réunit les solutions éthérées qui sont lavées à l'eau jusqu'à réaction neutre. On ajoute assez d'alcool à 95° pour amener à 400-600 centimètres cubes. Cette solution, très peu colorée, est titrée à la potasse alcoolique $N/_4$, en employant la phénolphtaléine comme indicateur. En présence de colophane, l'indice d'acide (en milligrammes de potasse par gramme de résidu), est supérieur à 10.

Réaction de Storch-Morawski. — Cette réaction permet de déterminer qualitativement la présence de résine et d'huile de poisson dans les vernis gras (1). Dans une éprouvette de 10 millimètres de diamètre on fait tomber deux ou trois gouttes de vernis, puis on ajoute $1^{cc},5$ d'acide acétique glacial. Après agitation, on laisse au repos jusqu'au moment où l'acide acétique a regagné la surface. On fait alors couler, le long des parois de l'éprouvette, de l'acide sulfurique de densité 1,53. L'acide gagne le fond et le vernis forme, entre les deux acides, un anneau brun, dans le cas de vernis purs. Les résinates, l'huile de résine et l'huile de poisson sont caractérisés par des colorations variant du rouge au bleu.

Réaction de Hans-Rebs. — Méthode recommandée pour les vernis et les mélanges résineux.

A 10 grammes du produit examiné, on ajoute 20 à 25 centimètres cubes de potasse à 10 p. 100 et on chauffe un quart d'heure au bain-marie. Le savon formé est décomposé à froid par l'acide chlorhydrique étendu. On lave la résine précipitée, on la sèche et on la dissout dans 50 centimètres cubes d'éther de pétrole. On filtre et précipite par l'ammoniaque. Le précipité filtré est chauffé au bain-marie et pesé (2).

Réaction de Fahrion. — Fahrion considère toutes les méthodes précédentes comme douteuses et recherche la colophane dans les vernis par une méthode assez longue (3).

Dans un entonnoir à décantation de 250 centimètres cubes, il verse un mélange de 50 centimètres cubes d'éther de pétrole et de

(1) LIPPERT, *R. Fett Harz Ind.*, 1905, IV.
(2) Dosage de la résine du pin (*Ann. de Chim. analyt.*, juillet 1908, p. 287, d'après *Chem. Centralblatt*, 1907, 997).
(3) *Monit. scient.*, 1913, p. 164.

20 centimètres cubes d'alcool à 96°, puis 5 grammes d'une solution aqueuse normale de soude, de la phénolphtaléine et assez d'eau pour faire tomber le degré alcoolique à 60. On agite bien avec le vernis. Si on constate une décoloration, ajouter une ou deux gouttes de liqueur de soude. La solution savonneuse claire et rouge est versée dans une capsule en porcelaine et évaporée au bain-marie après addition de 1 centimètre cube de liqueur de soude. La solution éthérée est enlevée de l'entonnoir et on lave celui-ci.

Quand on a chassé tout l'alcool de la solution savonneuse, on ajoute de l'eau chaude et on remet la solution dans l'entonnoir. Quand elle est froide, on l'agite avec de l'éther et de l'acide chlorhydrique. Après un contact de douze heures, la couche éthérée évaporée donne un mélange d'acides résiniques et d'acides gras qu'on éthérifie dans l'entonnoir en l'agitant avec le mélange :

Ether de pétrole........................	20 cent. cubes
Alcool absolu..........................	20 —
Acide chlorhydrique.....................	1 cent. cube

On laisse douze heures en contact, on titre avec la liqueur de soude, et ramène le titre alcoolique à 60° par addition d'eau. La solution de savon résineux est agitée avec de l'éther de pétrole, on chasse l'alcool et on retire les acides résiniques par l'éther et l'acide chlorhydrique. La solution est évaporée au bain-marie, dans une capsule en platine ; le résidu est pesé.

Huile de lin	Résine	Acides resiniques p. 100. Calculé	Trouvé
—	—	—	—
5,779	—	—	0,28
5,048	0,065	1,16	1,45
4,881	0,157	2,85	3,00
5,113	0,279	4,72	4,75
5,013	0,398	6,71	6,51
4,959	0,562	9,29	9,20
—	0,530	91,30	88,75

Lippert commence par déterminer l'indice de réfraction : s'il est supérieur à 90-92, à 15°, il ajoute 100 centimètres cubes d'éther de pétrole à 10 grammes de vernis et traite 25 centimètres cubes de cette solution par l'acide chlorhydrique concentré, lave à l'eau

et élimine l'éther de pétrole. Il prend l'indice d'acide et l'indice de saponification. Dans la solution ayant servi à cette dernière détermination, il recherche la colophane par la méthode de Fahrion.

Réaction de Fortini. — La méthode a été proposée pour la recherche de la colophane dans les savons, mais elle pourrait peut-être s'appliquer aux vernis. L'auteur prétend que la réaction de Twitchell fait trouver de la colophane même quand il n'y en a pas. Les dérivés nitrés des résines seraient solubles dans l'eau nitrique faible et insolubles dans l'éther de pétrole. A un mélange de 2 grammes d'acides gras et de résine provenant de 25 grammes de savon, on ajoute 50 centimètres cubes d'éther de pétrole bouillant à 40-70° ; on opère dans un entonnoir à séparation.

Une solution incomplète indique la présence de résine. On ajoute alors 10 centimètres cubes du mélange suivant :

Acide nitrique fumant (D = 1,520).......	25 cent. cubes
— — (D = 1,480)...............	75 —

et quelques cristaux d'urée pour détruire l'acide nitreux. On agite, laisse reposer, enlève la couche acide. La même opération est recommencée avec 5 centimètres cubes d'acide nitrique. On lave à l'acide nitrique, puis à l'eau, la couche surnageante qu'on enlève. Les solutions réunies sont évaporées après filtration ; on peut peser ainsi les acides gras. En retranchant ce poids des 2 grammes employés, on a le poids de la résine (1).

Ambre. — W. Sonne ajoute 50 centimètres cubes d'acide nitrique de D = 1,20 à 20 centimètres cubes de vernis et chauffe au bain de sable. On modère la réaction en arrosant d'eau froide (l'opération se fait dans un ballon). Après un quart d'heure d'attaque, on laisse refroidir, puis on recommence à chauffer jusqu'au moment où les résines se séparent. On enlève l'acide nitrique et on lave plusieurs fois à l'eau. L'acide et les extraits aqueux sont évaporés au bain-marie, en ajoutant plusieurs fois de l'eau. Quand l'acide est éliminé, on reprend la masse sirupeuse par 10 centimètres cubes d'eau et on agite avec 10 volumes d'éther. La couche éthérée est séparée par filtration et on chasse l'éther par distillation et chauffage au bain-marie. Le résidu placé sur un verre de

(1) *Monit. scient.*, décembre 1918, d'après *Annal. Chim. appl.*, 1918.

montre est mis douze heures à l'excitateur. Il se sépare des cristaux d'acide succinique qu'on enlève, fait recristalliser dans l'eau et caractérise (1).

***

Nous donnons ci-dessous, à titre d'exemple, les résultats que nous avons obtenus en analysant un vernis :

Dissolvant. — Par entraînement à la vapeur d'eau, sur 109gr,600. Volume de dissolvant recueill : 56 centimètres cubes, soit 51,10 p. 100 ; en poids 39,75 p. 100. Densité à 15° du dissolvant : 0,778 ; a nettement l'odeur du white-spirit.

Gomme + huile. — Poids de vernis soumis à l'évaporation : 7gr,675 ; poids après évaporation, 3gr,188 ; dissolvant : 41,53 p. 100. Le résidu de la distillation, après avoir été séché, se présente sous l'aspect d'une masse cassante ; il n'y a donc pas d'huile.

Cendres. — 1,25 p. 100. Elles contiennent du plomb et du calcium. Attaquées par l'acide nitrique, en présence de formol, elles donnent une solution qui, soumise à l'électrolyse, permet le dosage du plomb.

Le vernis examiné contenait donc :

	P. 100
Colophane	59,00
Dissolvant	39,75
Cendres	1,25

Les cendres contenaient : oxyde de plomb, 2,70 p. 100 ; chaux, 97,30 p. 100 ; manganèse : *néant.*

**

Le ministère de la Marine, en Russie, demande que les vernis qui lui sont livrés présentent les caractères suivants (2) :

1° D_{15} ne doit pas dépasser 0,941.

2° La saponification avec une lessive alcoolique, au réfrigérant

(1) *Zeitsc. für angew. Chem.*, 1897.

(2) Schmœlling, Essais des vernis à l'huile de lin, d'après les conditions du ministère de la Marine de Russie (*Chemiker Zeitung*, 1905, n° 5).

ascendant, donne un liquide qui, additionné de deux à trois parties d'eau, doit fournir une solution devant rester complètement limpide. Sinon on conclut à la présence d'huiles minérales ou de résine.

3° On traite 10 grammes par 50 centimètres cubes d'alcool neutralisé, à chaud, puis on titre avec une lessive de potasse décinormale, en présence de phénolphtaléine. L'acidité ne doit pas excéder 8. Au-dessus de ce chiffre, on considère que le vernis contient une trop forte proportion de colophane.

4° Étalé sur une plaque de verre, en couche mince, un vernis foncé doit être complètement sec en douze heures à 13-15° Réaumur ; un vernis clair en vingt heures.

5° Séché vingt-quatre heures à 100° C, le vernis doit laisser une pellicule capable d'être enlevée en copeaux et ne se déchirant pas.

6° Une peinture composée en délayant vingt parties de blanc de zinc dans vingt-cinq parties de vernis doit sécher en huit ou neuf heures.

7° L'addition d'huile de poissons se reconnaît à l'odeur, en frottant le vernis entre les doigts.

Essais des vernis gras.

Pour se rendre compte de la valeur d'un vernis gras, on procède à toute une série d'essais pratiques.

La méthode consistant à obtenir des pellicules sur verre, d'épaisseur déterminée, à l'aide d'un cadre et à examiner la résistance et l'élasticité en promenant un cylindre à arêtes vives, avec charges additionnelles plus ou moins fortes, ne donne pas d'indications suffisantes.

Le procédé employé consiste dans l'usage de panneaux en bois et en tôle sur lesquels on pratique les mêmes opérations que le peintre en bâtiment ou le peintre en voitures.

Ainsi, sur un panneau en tôle, on appliquera des teintes préparées avec un vernis à teintes et du siccatif. L'application de ces teintes permettra de juger de la valeur des deux produits essayés.

Un flatting passé sur ces teintes sera examiné au point de vue de sa siccité et de son polissage.

Sur ce flatting poli, on essaiera les divers vernis à finir. Disposant d'un nombre suffisant de panneaux en nuances différentes, on pourra juger de la siccité, du brillant et de la coloration des vernis à finir essayés. Pour le vernis colle d'or, on tirera des filets en diverses nuances et on se rendra compte du temps au bout duquel on pourra vernir les filets sans qu'ils se détrempent.

Les vernis pour bâtiment seront essayés sur panneaux en bois naturel et en bois peint.

Enfin, les panneaux vernis avec des vernis pour extérieur seront mis dehors, dans un endroit bien exposé, et les panneaux vernis avec des vernis pour intérieur seront conservés dans une pièce spéciale. Tous seront examinés souvent et on notera comment ils se comportent. Les fabricants de vernis ne livrent à la consommation que des vernis ainsi essayés et sur lesquels il peuvent avoir toute confiance.

Les divers types de vernis industriels sont essayés en tenant compte des conditions dans lesquelles ils sont employés : nature du support, sa préparation, température de l'étuve dans le cas des vernis au four, etc.

Pour procéder à un examen rapide d'un vernis, M. Livache a proposé d'opérer comme suit : préparer un petit panneau et, quand le vernis est sec, chauffer le panneau puis le plonger brusquement dans l'eau froide. Un vernis résistant bien à une série d'opérations analogues peut être considéré comme ayant le maximum de chances d'être durable.

A. Laurie essaie les vernis en les faisant sécher sur plaque de verre et en soumettant la pellicule à la pression de plus en plus forte d'une pointe d'acier. On arrête quand la pointe laisse sur le verre un trait qu'on ne peut pas enlever.

Les poids nécessaires pour les divers genres de vernis sont les suivants (1) :

	Grammes.
Vernis à l'alcool	100
— à l'huile et aux gommes tendres	300 à 500
— à l'huile et aux gommes dures	900 à 1200

(1) *La Nature*, supp. II, 1908, p. 30.

Une méthode simple d'examen des propriétés siccatives des vernis gras a été proposée par Standrup (1).

Elle est basée sur la capillarité : un vernis s'oxydant rapidement monte moins haut, sur une bande de papier buvard, qu'un vernis s'oxydant lentement.

Les vernis sont placés dans des cuvettes formant le fond d'une boîte étroite dont deux faces opposées sont en verre. On épingle sur une petite plaque de liège un morceau de papier buvard et on prend, pour divers essais comparatifs, le même papier coupé dans la même direction de la feuille. Les morceaux de liège garnis sont placés dans les cuvettes.

On fait une correction due à la viscosité, déterminée au viscosimètre, un vernis plus dense s'élevant plus lentement qu'un vernis léger.

Dudley opère comme suit pour déterminer l'imperméabilité des vernis (2). Sur une plaque de verre polie et bien dégraissée, on étend une solution de dextrine :

Dextrine	20 grammes
Alcool..................................	30 cent. cubes.
Eau......................................	40 —

de telle façon que l'on forme une tache circulaire au centre de la plaque. Au bout d'une demi-heure on peut vernir par-dessus la tache.

La plaque de verre ainsi préparée est mise dans l'eau, pendant douze heures, après séchage du vernis qui doit déborder partout la tache. En regardant du côté verre, l'aspect de la tache indique si l'eau a traversé.

En employant cette méthode, l'auteur est arrivé à cette conclusion assez singulière que les vernis les plus protecteurs sont les vernis à l'alcool et les vernis à l'éther. Il est vrai que le temps pendant lequel le vernis est soumis à l'action de l'eau est bien court.

(1) *The Oil and Colourmans Journal*, 23 juin 1906.
(2) F. Marre, Détermination de l'imperméabilité des vernis (*Cosmos*, 1905, p. 342).

TROISIÈME PARTIE

VERNIS A L'ESSENCE

CHAPITRE I

FABRICATION

Les vernis à l'essence sont des vernis *maigres*. Comme ils ne contiennent pas d'huiles végétales, ils sèchent plus vite que les vernis gras, mais en laissant un enduit beaucoup moins solide. C'est pourquoi, dans les applications où la solidité constitue un facteur secondaire, on fait usage de vernis à l'essence ; d'autant mieux que certains types peuvent être obtenus tout à fait blancs.

Un vernis à l'essence ne laisse, en séchant, qu'une pellicule composée de résine retenant la faible partie de l'essence qui se résinifie pendant la dessiccation. La substance visqueuse provenant de cette résinification sert de liant ; comme il y en a peu et qu'elle finit par durcir avec le temps, on peut donc obtenir avec les vernis à l'essence des pellicules brillantes et dures.

Ces vernis sont employés dans le bâtiment et dans l'industrie, bien que, pour ce second emploi, ils tendent à disparaître à peu près complètement. Ils sont remplacés par de nouveaux vernis à dissolvants complètement volatils.

Dans le bâtiment, on utilise surtout les vernis blancs ou peu teintés, pour les travaux d'intérieur, naturellement. Nous avons eu occasion de signaler l'action de l'essence de térébenthine sur les diverses variétés de résine. On a pu voir qu'il en existait fort

peu dont la solubilité dans l'essence soit complète. Nous avons vu également que certaines résines ne devenaient pas, après pyrogénation, complètement solubles dans l'essence. Il s'ensuit que la fabrication des vernis à l'essence ne peut se pratiquer qu'avec quelques résines pyrogénées et avec quelques résines naturelles.

Ce premier point établi, la fabrication des vernis à l'essence devient très facile, puisqu'on peut alors l'envisager comme une simple dissolution. On pratique celle-ci soit à froid, soit à chaud. On peut employer des matras chauffés à la vapeur, au bain-marie, ou au bain de sable, comme ceux indiqués figures 30 et 31.

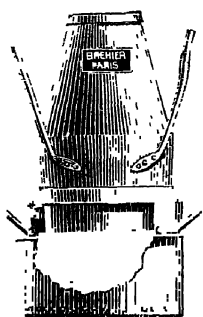



Fig. 30. — Matras à bain-marie.

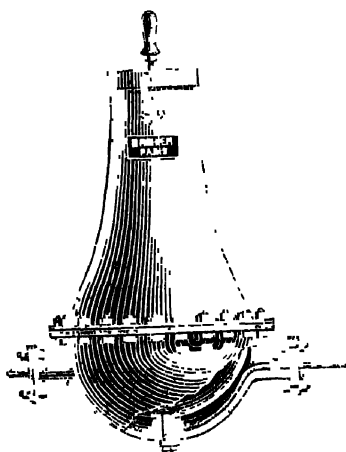



Fig. 31. — Matras à vapeur.

Dans le but de pouvoir opérer les dissolutions à froid, A. Demoussy a proposé l'emploi de l'essence d'aspic, au lieu de l'essence de térébenthine, en travaillant avec une résine finement pulvérisée.

Nous avons essayé cette méthode et voici les résultats auxquels nous sommes arrivé (1) :

« Nous avons pris un copal très dur et un copal très tendre :

« 1° En broyant 5 grammes de gomme madagascar avec 14 grammes d'essence d'aspic, on obtient une pâte molle que l'on met en émulsion avec 16 grammes d'essence d'aspic. En agitant de temps à autre, au bout de deux jours, on ne constate aucun changement ; en ajoutant 5 grammes d'essence d'aspic, puis, deux

(1) Manuel du fabricant de vernis, p. 195.

jours après, 10 grammes, la gomme reste toujours en émulsion. En laissant reposer, au bout de quelques jours, il surnage un liquide peu coloré au-dessus d'un abondant dépôt de gomme.

« 2° En broyant 5 grammes de gomme manille demi-dure avec 9 grammes d'essence d'aspic, on obtient une pâte molle mise en émulsion à l'aide de 13 grammes d'essence d'aspic. En agitant, on constate, après deux jours, une dissolution presque complète ; après trois jours, la dissolution est absolument complète.

« 3° En broyant 5 grammes de la même manille demi-dure avec 9 grammes d'essence de térébenthine, puis en ajoutant à la pâte 11 grammes d'essence de térébenthine, on constate après deux jours que la plus grande partie de la gomme est au fond du vase ; après quatre jours, il y en a une plus grande quantité en dissolution, mais la majeure partie est toujours en suspension ; enfin, après huit à dix jours, la dissolution est presque complète.

« Donc, en résumé, le procédé Demoussy ne permet nullement de dissoudre à froid les copals durs. Il permet simplement d'obtenir, avec certains copals demi-durs, une dissolution beaucoup plus rapide qu'avec l'essence de térébenthine d'une part, et, d'autre part, il permet peut-être aussi de dissoudre à froid certains copals tendres que l'essence de térébenthine est impuissante à dissoudre dans les mêmes conditions. »

C'est une nouvelle preuve de l'importance qu'il y a à bien faire connaître la variété de résine sur laquelle on opère et l'on comprend aisément que le procédé Demoussy appliqué en employant la formule ci-dessous (1) :

Copal pur	1 partie
Essence d'aspic	1 —

pourra conduire à tous les résultats selon la *nature* de la résine employée. A moins que le mot *pur*, qui ne veut rien dire, ne soit une faute de composition et qu'il faille lire *dur* ; dans ce cas, nous venons de voir le résultat auquel on arriverait.

Les vernis à l'essence se conservent dans des réservoirs métalliques, comme les vernis gras. Mais ils y prennent rapidement toutes leurs qualités : pour eux le vieillissement n'est pas nécessaire.

(1) MANUEL RORET, Fabrication des vernis, p. 27.

CHAPITRE II

DIFFÉRENTS VERNIS A L'ESSENCE

Les vernis à l'essence les plus employés sont les vernis blancs ou peu colorés.

Vernis cristal. — Les différentes variétés de dammar entièrement solubles dans l'essence de térébenthine donnent des vernis très brillants, tout à fait blancs avec les espèces choisies de dammar.

Le procédé qui consiste à fondre la résine, puis à ajouter ensuite l'essence (1), donne toujours un vernis plus ou moins ambré. On obtient un vernis moins coloré en faisant dissoudre la gomme dans un peu d'essence ; après une courte ébullition, pour chasser le peu d'eau qu'il peut y avoir, on retire le matras du feu et on finit d'incorporer l'essence.

On obtient ainsi un vernis nif. Si on évite l'ébullition, le vernis est laiteux, mais il est moins coloré.

Quand on opère la dissolution à froid, dans un tambour en bois que l'on fait tourner pendant plusieurs heures, on obtient des vernis plus ou moins laiteux, mais présentant le minimum de coloration. Comme ils donnent d'aussi bons résultats pratiques que les vernis nifs et qu'ils ont la qualité primordiale d'être moins colorés, c'est le procédé de dissolution à froid qui est le plus recommandable.

D'ailleurs, il n'est pas rare de constater qu'un vernis parfaitement nif après fabrication devienne laiteux au bout de quelques

(1) Manuel-Roret, Fabrication des vernis, p. 268.

jours. On a indiqué, pour conserver leur transparence à ces vernis, d'ajouter 7,5 p. 100 d'alcool absolu, remède douteux, mais certainement onéreux.

Les divers auteurs ont donné les proportions suivantes :

Dammar	46 à 50	
Essence	54 à 50	
	100	100

Il n'est pas nécessaire d'utiliser une aussi forte proportion de résine pour obtenir un vernis commercial. On peut admettre :

Dammar	42 à 44	
Essence .	58 à 56	
	100	100

Les proportions seront variables selon la variété de dammar utilisée. La dammar de Batavia est classée, nous l'avons vu, de A (gros morceaux) à E (poussière). Le choix de la qualité permettra de préparer des vernis tout à fait blancs ou ambrés.

Gouillon (1) a donné une formule avec emploi combiné de la dammar et de l'élémi :

Dammar	15.4
Elémi	7,7
Essence	76,9
	100

Ce vernis ne contenant que 23 p. 100 de gomme est beaucoup trop léger et l'emploi de l'élémi n'est pas à recommander dans la fabrication du vernis cristal.

Le plus grand défaut reproché aux vernis cristal est d'être poisseux et Miller pense que cela est dû à ce que la résine dammar n'est pas *complètement* soluble dans l'essence de térébenthine. La résine dammar se dissout entièrement dans l'essence, mais il est certain que la solution est instable. Si on conserve dans des tubes en verre des vernis cristal, préparés à froid ou à chaud, nifs ou laiteux, on remarque qu'il se fait, au fond du tube, au

(1) Traité de la fabrication des vernis, p. 270.

bout d'un temps plus ou moins long, un dépôt de substance blanche et molle.

C'est pourquoi on a proposé de remplacer l'essence de térébenthine par la benzine. La solution est plus stable, mais l'odeur de ce dernier solvant s'oppose à son emploi.

Vernis copal. — C'est une désignation bien impropre, car les vernis copal ne contiennent que des résines très tendres : les belles qualités sont faites avec les variétés communes de dammar et les qualités ordinaires avec un mélange de dammar et de colophane.

Les vernis copal sont donc des vernis cristal inférieurs ; les premières qualités ont une couleur ambrée et les qualités ordinaires ne sont pas plus foncées si on a le soin de faire usage de colophane blanche.

La colophane supportant moins d'essence que la dammar, il faudra donc diminuer la proportion de dissolvant, au fur et à mesure qu'on augmentera la proportion de colophane. Dans ces vernis, on peut envisager l'emploi d'élémi et de dammar.

Vernis copal surfin.

	Kilos
Dammar	39
Colophane	3
Essence	58
	100

Vernis copal fin.

	Kilos
Dammar	36
Colophane	10
Essence	54
	100

Vernis copal ordinaire.

	Kilos
Dammar	9.500
Galipot	9,500
Colophane	29,500
Essence	48
White-spirit	3,500
	100,00

La proportion de white-spirit peut encore être augmentée.

On fait usage des vernis copal dans la peinture des couronnes, comme vernis à détremper, pour les teintes blanches. Si on emploie le blanc de zinc, toutes les qualités de vernis copal peuvent contenir. Mais il n'en est pas de même avec la céruse, dans le cas des vernis copal très chargés en colophane. Il se produit alors du résinate de plomb, dur et insoluble : on dit que les teintes *plotent* ou font *fromage*, ce qui les rend inemployables.

On peut remédier à cet inconvénient en saturant l'acidité de la colophane par la chaux, c'est-à-dire en transformant la résine en résinate de chaux.

Vernis blanc mat. — Pour obtenir l'apect du ciré, on a recours à l'emploi d'un vernis spécial, le *vernis blanc mat*, qui est un vernis cristal contenant de la cire.

Les meilleurs résultats s'obtiennent avec de la cire traitée au préalable par un lait de chaux, à douce température. On lave ensuite, puis on fait sécher. On fait dissoudre la cire dans le double de son poids d'essence de térébenthine et on prépare un vernis cristal moins chargé en gomme que le vernis brillant :

Dammar.	40
Essence..	60
	100

On ajoute à ce vernis une quantité suffisante de solution de cire pour arriver à une vernis terminé contenant environ 2 p. 100 de cire. Nous estimons cette proportion suffisante, bien qu'on ait indiqué parfois jusqu'à 12 p. 100.

On obtient de beaux effets de mat avec ce vernis qu'il est nécessaire d'agiter avant l'emploi. On peut préparer des vernis blancs mats ne déposant pas en émulsionnant la cire.

Si l'on remplace le cristal par du vernis copal, on obtient des *vernis blonds mats*.

Vernis pour tableaux. — Les peintures à l'huile sont vernies avec un produit presque blanc dont le meilleur type se prépare en dissolvant le mastic dans l'essence de térébenthine. Avec une belle variété de mastic, on obtient un vernis presque incolore et très brillant.

	Tingry	Livache
Mastic en larmes	24	40
Térébenthine de Venise	3	—
Camphre	1	—
Essence	72	60
	100	100

La formule de Tingry donne un vernis de bonne consistance ; l'emploi du camphre est inutile, le mastic et la térébenthine de Venise étant parfaitement solubles dans l'essence.

La proportion de dissolvant indiquée par M. Livache est faible et conduit à un vernis trop corsé. Le même auteur a préconisé l'acétone comme dissolvant, ce qui surprend, car le mastic n'est pas « très soluble à froid dans l'acétone », et, ainsi que nous l'avons vu, il laisse, à chaud, un insoluble de 9,30 p. 100.

Les vernis pour tableaux à base de mastic sont chers. Pour des vernis plus communs, nous avons préparé un type à base de dammar et de baume du Canada. On prépare d'abord la solution :

Dammar	15
Essence	15

et on y ajoute, à chaud, cette seconde solution :

Baume du Canada	10
Essence	15

On filtre sur ouate.

Vernis d'or. — Ces vernis étaient employés avant la fabrication industrielle des vernis gras dorés, dont nous avons parlé plus haut, qui permettent d'obtenir facilement et économiquement toutes les nuances de doré.

Tingry avait donné la formule suivante :

	Kilos
Laque en grain	0,125
Sandaraque	0,125
Sang-dragon	0,015
Curcuna	0,002
Gomme-gutte	0,002
Térébenthine de Venise	0,065
Verre pilé	0,190
Essence	1

En utilisant cette formule on obtient bien un liquide coloré, mais ce n'est pas un vernis. On le comprend aisément, si on veut

bien se souvenir que la sandaraque est loin d'être soluble dans l'essence, que la laque en grain se comporte de la même façon, sa matière colorante seule se dissolvant. En résumé, la térébenthine de Venise et les colorants entrent seuls en solution, ce qui explique pourquoi la solution obtenue est si légère.

Néanmoins cette formule a été reproduite par presque tous les auteurs modernes sans une observation.

Pour arriver à dissoudre la sandaraque, nous avons employé un mélange d'essence de térébenthine et d'essence d'aspic.

	Grammes.
Sandaraque	141
Sang-dragon	17
Curcuma	2
Gomme-gutte	2
Essence de térébenthine	418
— d'aspic	418
	1000

Le vernis obtenu est au corps et très coloré, mais il laisse sur métal une faible coloration.

Vernis pour instruments de physique. — Ce sont encore des vernis employés anciennement.

	Roret.	Naudin.
Pyrocopal	11	51
Essence de térébenthine	67	37
— de lavande	22	—
Baume de copahu	—	12
	100	100

On peut remarquer que la première formule donne un vernis très léger, tandis que la seconde conduit à un vernis trop corsé.

On peut remplacer l'essence de lavande par l'essence de romarin. Toujours les mêmes observations au sujet de la désignation trop vague de *pyrocopal*.

Vernis pour relieurs. — Nous trouvons encore ici l'usage du mot pyrocopal, sans autre précision ; la première formule est reproduite par beaucoup d'auteurs modernes.

	Freundenwol.	Livache.
Pyrocopal	58	16
Essence de térébenthine	35	65
— de lavande	7	19
	100	100

La première formule indique trop peu de dissolvant. La seconde est bonne, mais seulement avec *certains* pyrocopals.

Avec le pyrocopal congo nous avons réussi ; mais avec le pyrocopal madagascar il reste toujours un insoluble notable, même en pulvérisant finement le pyrocopal ou en chauffant longtemps au réfrigérant à reflux.

Vernis communs. — Ce sont de simples dissolutions de colophane ou de galipot dans l'essence.

	Roret	Naudin.	
Galipot	33,4	31,7 à	44,4
Essence	66.6	68.3 à	55.6
	100	100	100

Tingry utilisait un mélange de colophane et de galipot.

M. Naudin appelle le vernis dont il indique la recette « vernis pour détremper les couleurs ». Il convient de faire ici la même remarque que celle que nous avons faite au sujet du vernis copal à la colophane.

Vernis hollande.

Colophane	50
Essence	50
	100

Vernis épais dont font usage les fabricants de brosses.

Vernis noir (1).

Huile de houille	33.5
Brai sec	66,5
	100

Vernis dit *vernis noir métallique*, pour travaux courants. Sèche lentement, en raison de la naphtaline que renferme l'huile de houille. On peut séparer la naphtaline en distillant.

Le vernis est plus siccatif si on remplace l'huile de houille par de l'essence de houille; mais son prix de revient est plus élevé.

(1) Brevet français 51 868, 1861.

VERNIS NOIR ADHÉRENT (1).

Brai sec	70,0
Essence de houille	22,5
Solution de caoutchouc	7,5
	100

La solution de caoutchouc contiendrait (ce qui ne nous paraît pas possible) :

Caoutchouc	75
Gutta-percha	75
Essence minérale	85

VERNIS SOUS-MARIN (2).

Colophane	4,5
Galipot	4.5
Essence	91
	100

On peut voir combien ce vernis est léger.

Formulaire.

VERNIS BRILLANTS POUR POÊLES (3).

		Parties.
1)	Cérésine	100
	Cire du Japon	150
	Graphite	150
	Noir de fumée	100
	Essence de térébenthine	600
2)	Cérésine	90
	Colophane	90
	Graphite	100
	Noir de fumée	100
	Essence de térébenthine	650
3)	Cire de Camanba	10
	Cérésine	75
	Colophane	65
	Graphite	30
	Essence de térébenthine	550

(1) CUENIN et BERTE, Brevet français 69 408, 1865.
(2) GUILBERT, *Bull. Soc. chim.*, 1865, p. 158.
(3) *Industria quimica*, 1913, p. 50.

Vernis de Hollande (1).

Galipot	288
Térébenthine de Pise	288
Essence	1000

Vernis mordant (2).

Mastic	168
Sandaraque	168
Gomme-gutte	84
Térébenthine	42
Essence	1000

Vernis pour clichés (3).

Dammar	50 à 100 grammes
Tétrachlorure de carbone	1 litre

Le tétrachlorure de carbone est employé pour obtenir un vernis ininflammable, donné comme supérieur aux vernis à l'essence ou à l'alcool.

Vernis photographique (4).

	Grammes.
Baume du Canada	335
Essence de térébenthine	665
Siccatif liquide	165 à 330

On ajoute du noir de fumée pour rendre opaque. Vernis pour négatifs artificiels.

Vernis pour instruments de physique (5).

Copal tendre (?)	50
Camphre	4
Essence de térébenthine	100

(1) Wattin.
(2) Tingry.
(3) *La Nature*, suppl., 1er avril 1916.
(4) *La Nature*, suppl., 1917.
(5) *Cosmos*, 1908, p. 502.

Vernis pour tableaux (1).

Dammar	50
Camphre	4
Essence	100

Vernis pour gravures (2).

Mastic en larmes	143
Térébenthine	69
Essence	1000

Vernis pour bronze (3).

Préparer la dissolution :

	Grammes.
Dammar	350
Benzine	1000

Ajouter 250 grammes d'une solution de soude à 10 p. 100 et bien agiter. Séparer la solution aqueuse qui a enlevé la partie acide et traiter à nouveau de la même façon la solution benzénique. On obtient ainsi une solution non acide de dammar dans la benzine.

Vernis hydrofuge (4).

Précipiter une solution aqueuse et chaude de savon de suif par l'alun. Chauffer au bain-marie jusqu'à transparence. Dissoudre dans l'essence de térébenthine chaude.

Encaustique rapide (5).

Cire jaune	200 grammes
Rouge d'Angleterre	200 —
Essence	1 litre

On dissout la cire dans l'essence, au bain-marie. Le rouge est incorporé à chaud, et le produit s'applique tiède, en couche mince. Une demi-heure après l'application, on frotte à la brosse.

(1) Tripier-Devaux.
(2) Wattin.
(3) *The Oil Col. Journ.*, 1900.
(4) *Oils, Col. and Dyrsalt*, août 1902.
(5) *La Nature*, suppl., 25 octobre 1913, p. 173.

Encaustique ininflammable (1).

Même préparation que ci-dessus, en substituant un dérivé chloré à l'essence.

Ozokérite	100 grammes
Colophane	100 —
Pétrole	10 —
Ocre rouge	200 —
Perchlorure d'éthylène	0lit,600 à 1 litre

Vernis au stéarate d'aluminium (2).

Vernis très élastique, hydrofuge, sans brillant, mais résistant aux hautes températures.

On précipite le stéarate d'aluminium en traitant une solution étendue et bouillante de savon stéarique par une solution d'alun.

Le précipité est lavé à l'eau bouillante, séché et déshydraté par chauffage. Quand il est bien sec, le stéarate se dissout facilement dans l'essence de térébenthine.

Vernis au naphténate d'aluminium (3).

Le naphténate d'aluminium est obtenu par double décomposition entre une solution de naphténate alcalin et une solution de sel d'aluminium. Après filtration et lavage, on sèche à 100-110° et on chauffe à 150°.

La solution dans l'essence donne un enduit incolore, élastique et dur. Le benzène et l'éther dissolvent également le naphténate.

On sait que les acides naphténiques proviennent de l'épuration du naphte brut à l'aide des lessives alcalines. Le traitement par un acide permet de mettre les acides naphténiques en liberté.

(1) *La Nature*, suppl., 25 octobre 1913, p. 173.
(2) *Drog. et prod. chim.*, mars 1914.
(3) A. Renouard, *Les Matières grasses*, avril 1919.

CHAPITRE III

ANALYSE ET ESSAIS DES VERNIS A L'ESSENCE

Analyse.

Le dosage de l'essence se pratique comme dans l'analyse des vernis gras. On peut avoir une indication assez exacte en évaporant le vernis et en pesant le résidu constitué par la ou les gommes. En opérant ainsi nous avons trouvé avec un vernis cristal :

Gomme	45.80
Essence (par différence)	54.20

Le résidu de l'évaporation est complètement soluble dans l'alcool amylique, ce qui n'aurait pas lieu dans le cas d'un vernis gras.

Les caractéristiques de résidu sec sont :

Chiffre de l'acide	44,4
Indice de Köttstorfer	89,7

Nous savons que le vernis cristal est un vernis blanc ; les caractéristiques des sortes de dammar blanche varient comme suit, avec les diverses variétés :

Chiffre de l'acide	18.5 à 59.6
Indice de Köttstorfer	19,6 à 64,5

Un vernis dit vernis *pyrolifuge*, que nous avons eu à examiner, présentait les caractères ci-dessous à l'analyse :

Liquide noir brun, à odeur de pétrole.

Matières volatiles par évaporation...	59.40 p. 100
Résidu sec........................	40,60 —
Matières volatiles par distillation...	56.80 —
Densité du dissolvant............ .	0,730 (pétrole léger)

Le résidu est noir, brillant, plastique, insoluble dans l'alcool et la potasse alcoolique, soluble dans le benzène. Il ne laisse que 0,1 p. 100 de cendres, contenant silice et oxyde de fer. Paraît être un brai de pétrole.

D'autres échantillons du même vernis ont conduit aux résultats suivants :

	1	2	3	4	5	6
Matières volatiles par évaporation.........	35,20	34.80	59.60	55,70	56,70	57.80
Résidu sec............	64,80	65.20	40,40	44,30	43,30	42.20
Matières volatiles par entraînement........	32,70	32,70	57,00	55,00	55,00	56.20
Cendres...............	0,12	0,15	0,15	0,18	0,15	0,14

Sauf pour le nº 4, tous les dissolvants avaient comme densité 0,730 à 0,731.

La densité du dissolvant du nº 4 était 0,788. Il donnait une déviation polarimétrique de — 20°. Il paraissait donc composé de 2/3 white-spirit et 1/3 essence de térébenthine.

Essais.

Les essais sont simples et se pratiquent rapidement, les vernis séchant tous vite. On examine s'ils répondent aux conditions d'emploi pour lequel ils ont été préparés. Les divers types de cristal et de copal sont essayés sur teinte blanche et on voit immédiatement s'ils n'altèrent pas la nuance.

Pour le vernis blanc mat on est également fixé de suite sur l'effet de mat qu'il permet d'obtenir.

QUATRIÈME PARTIE

VERNIS A L'ALCOOL

CHAPITRE PREMIER

FABRICATION

La fabrication des vernis à l'alcool constitue une industrie fort importante, en raison du grand débouché de ses produits qui s'emploient dans beaucoup d'industries.

Les vernis à l'alcool sont caractérisés par ce fait que le dissolvant disparaît *complètement* et que la couche brillante est uniquement constituée par de la résine. Par suite de la nature du dissolvant, ces vernis sèchent très rapidement, mais ils laissent une pellicule présentant le minimum de solidité.

En principe, la fabrication d'un vernis à l'alcool se réduit donc à une simple dissolution, puisque, comme nous l'avons vu, on connaît un certain nombre de résines solubles dans l'alcool. En fait, il y a à tenir compte d'un si grand nombre de facteurs que cette fabrication exige, en réalité, une somme importante de connaissances. Aussi les grandes fabriques de vernis à l'alcool ne préparent que ce genre de vernis, et beaucoup d'importantes usines de vernis gras ne fabriquent pas de vernis à l'alcool.

En substituant à l'alcool d'autres solvants encore plus volatils,

on obtient des vernis à séchage pour ainsi dire instantané. Enfin, par mélange de divers solvants volatils, on peut arriver à des vernis jouissant de propriétés spéciales.

Ainsi qu'on peut s'en rendre compte, le choix des résines et des

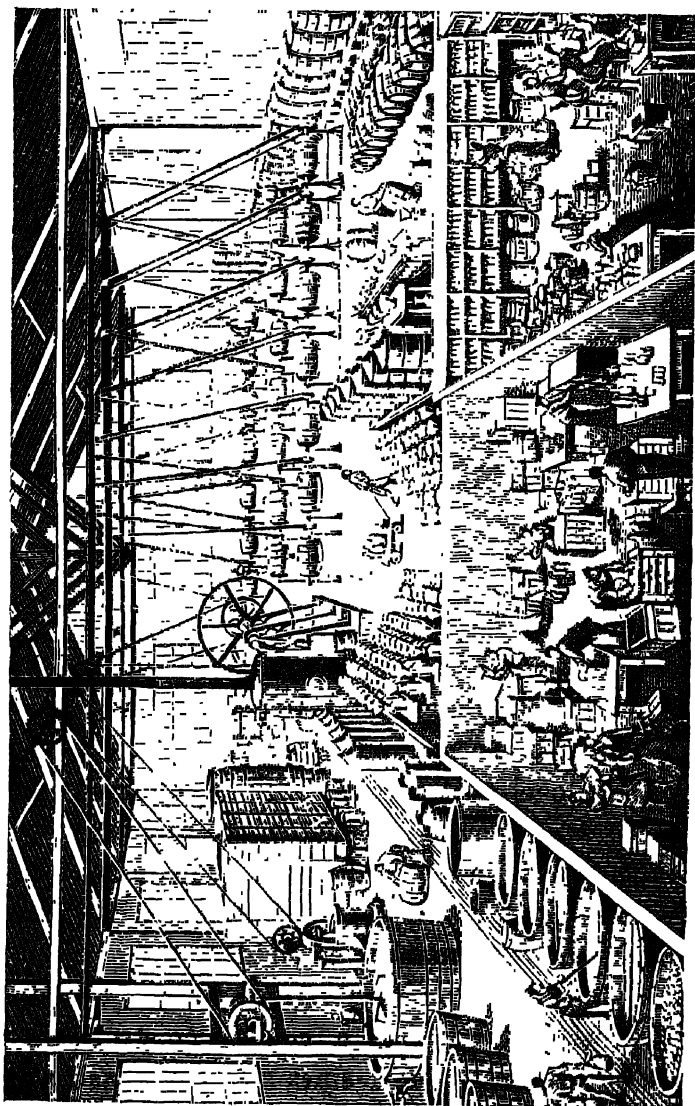



Fig. 32. — Fabrication des vernis à l'alcool (Usine de Dugny).

dissolvants conduit à un nombre considérable de types divers.

Certaines résines donnent beaucoup de brillant, d'autres en donnent moins, mais ont de précieuses propriétés de souplesse; c'est ce qui explique les formules où l'on rencontre des mélanges de résines.

L'alcool et l'éther sont des dissolvants de la sandaraque, mais un vernis à l'éther séchera beaucoup plus vite qu'un vernis à l'alcool.

En examinant la solubilité des résines dans divers solvants volatils, on en retirera toutes les indications nécessaires pour composer un mélange convenable de solvants pour un mélange donné de résines.

Les vernis à l'alcool sont des dissolutions fluides.

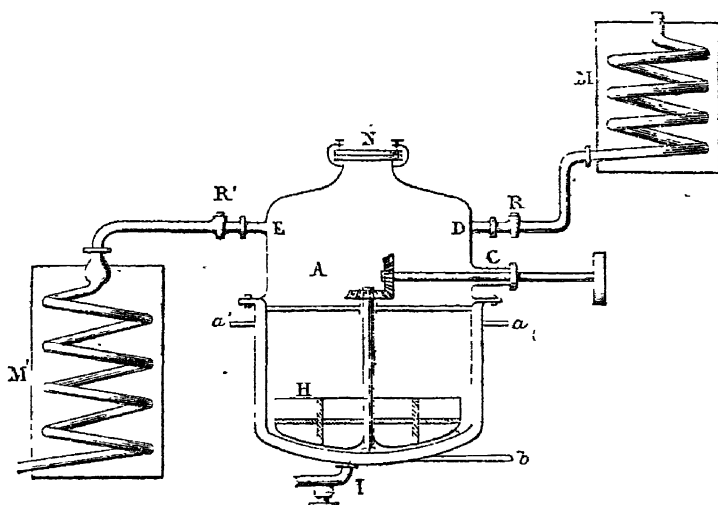



Fig. 33.

Quand la solution peut se faire aisément à froid, on la pratique dans des tonneaux en bois, analogues à ceux dont nous avons parlé à propos de la fabrication du vernis cristal.

On a abandonné l'emploi du verre pilé, souvent ajouté jadis dans le but de diviser la matière. Un appareil muni d'un bon agitateur est préférable.

Pour certaines résines, il faut faire intervenir l'action de la chaleur. On peut utiliser alors des matras chauffés au bain-marie, comme ceux dont nous avons donné un dessin à propos des vernis à l'essence.

Pour ce genre de dissolution, M. Naudin a proposé l'emploi d'un appareil bien compris (1). Il est constitué par un récipient en fonte émaillée ou en cuivre, muni d'un double fond (fig. 33).

(1) Fabrication des vernis, p. 158.

Une circulation de vapeur d'eau dans le double fond permet de porter le mélange à une température convenable.

L'agitation est produite à l'aide d'un agitateur mécanique. Un dispositif à deux tubulures à robinets, en communication avec deux serpentins, permet de marcher en distillation à reflux ou à condensation.

Quand le vernis contient plusieurs résines, on peut le constituer par mélange des solutions séparées de diverses résines ; mais il est plus facile de faire immédiatement le vernis par dissolution du mélange des résines.

Un vernis à l'alcool terminé contient en suspension toutes les impuretés de la résine. La clarification en réservoir, comme on la pratique pour les vernis gras, n'est pas toujours suffisante. Pour obtenir une limpidité parfaite, il est indispensable, dans certains cas, de filtrer. C'est une opération asez délicate, que l'on pratique dans de grands entonnoirs garnis de filtres de toile serrée entourés de treillis. L'entonnoir est fermé pour éviter les pertes par évaporation.

L'emploi de tampon de coton cardé donne de moins bons résultats, mais l'usage de filtres en papier spécial a souvent bien réussi.

On peut pratiquer la décoloration sur noir animal en même temps que la filtration.

CHAPITRE II

DIFFÉRENTS VERNIS A L'ALCOOL

Vernis à la gomme-lâque. — Nous avons vu que la gomme-laque renfermait une proportion plus ou moins grande de cire insoluble dans l'alcool. Il en résulte que les vernis à base de gomme-laque sont toujours troubles. Ceux préparés avec une gomme-laque blanchie le sont beaucoup moins, ce qui rend leur filtration beaucoup plus commode.

On retrouvera l'emploi de la gomme-laque dans beaucoup de recettes pour vernis à l'alcool.

VERNIS AU TAMPON.

Vernis ne contenant que de la gomme-laque et dont on fait un très large emploi dans l'ébénisterie.

	1	2	3
Gomme-laque.	130 grammes	150 grammes	250 grammes
Alcool........	1 litre	1 litre	1 litre

On les désigne respectivement sous les noms de *vernis au tampon* à 13, 15 et 25 p. 100. Selon l'espèce de gomme-laque employée, ils sont *blonds* ou *blancs*. Les premiers sont plus ou moins colorés; les seconds sont ambrés.

On peut les colorer à la nuance des divers bois.

VERNIS ACAJOU CLAIR.

Orangé II..............................	10 grammes
Jaune Martius..........................	6 —
Vernis.................................	1 litre

VERNIS ACAJOU FONCÉ.

Jaune Martius	10 grammes
Grenat	6 —
Vernis	1 litre

VERNIS NOYER.

Brun J. E. E	15 grammes
Vernis	1 litre

VERNIS PALISSANDRE.

Grenat	11 grammes
Vernis	1 litre

Des vernis plus riches en gomme-laque sont egalement utilisés:

VERNIS KNOTTING.

Gomme-laque	450 grammes
Alcool méthylique	1 litre

Connu encore sous le nom de *vernis pour nœuds*. On utilise ce vernis pour garnir les pores des bois. C'est un vernis très trouble.

VERNIS POUR CANNES ET CRAVACHES.

Gomme-laque	350 grammes
Alcool	1 litre

Pour remplacer la gomme-laque, W. Baringer a proposé de traiter au préalable la sandaraque ou la manille par 1 à 5 p. 100 d'huile, en chauffant jusqu'à épaississement et continuant à chauffer ensuite pendant une heure. Les résines ainsi traitées ne seraient plus solubles dans l'huile (1).

Vernis pour métaux. — Il en existe un très grand nombre. Ils sont colorés, dans un but décoratif ; ils rendent les surfaces métalliques brillantes tout en les protégeant contre l'oxydation. On les utilise pour fleurs et fruits artificiels, feuillages, etc. Ils

(1) Brevet français 352 323, 1905.

conviennent également pour application sur os, porcelaine et verre.

Les divers auteurs que nous avons déjà cités ont donné, pour ces vernis, les formules suivantes :

	1	2	3	4
Laque en grains	11.50	»		»
Pyrosuccin	7.60	»	»	13,50
Gomme-gutte	7.60		»	»
Sang-dragon	0.18	»		»
Safran	0.16	»	»	»
Sandaraque		11.20	15.9	16,60
Mastic	»	6.50	14.0	3,40
Elémi	»	3.30	»	»
Térébenthine de Venise	»	»	1	3,40
Camphre	»	1,50	»	»
Aloès	»	»	7	»
Alcool	72.96	77.50	62.1	63.20
	100	100	100	100

Pour obtenir le ton or :

Sandaraque	6.25
Mastic	3
Gomme-laque	12.50
Térébenthine de Venise	2.50
Aloès	0,75
Gomme-gutte	3
Alcool	72
	100

Le vernis ainsi préparé est jaune foncé. Il laisse sur métal une pellicule jaune doré.

Voici quelques formules de vernis pour métaux avec emploi de la résine accroïde :

	1	2
Accroïde jaune	25	13,1
Manille	8	—
Gomme-laque	—	17,5
Alcool	67	69,4
	100	100

On peut encore obtenir un vernis pour métaux à base de gomme-laque avec addition de manille pour donner du brillant :

Gomme-laque	17
Manille	10
Alcool	63

Ces vernis sont généralement parfumés avec une faible quantité d'essence de lavande ou d'essence d'aspic.

On prépare toute une série de vernis pour métaux en faisant d'abord un vernis à l'accroïde :

Accroïde	0kg,400
Alcool	1 litre

Selon la nature de l'accroïde employée, on obtient un vernis jaune ou un vernis rouge. Le premier est d'un jaune net, un peu foncé ; le second est rouge vif. Les accroïdes contenant beaucoup d'impuretés, il est nécessaire de filtrer ces vernis, ce qui se fait, d'ailleurs, très facilement.

Les divers vernis pour métaux s'obtiennent par addition de colorants. Comme il a été dit plus haut, on parfume avec une essence aromatique.

Vernis cuivre rouge.

Jaune de naphtaline	10 grammes
Rocou	10 —
Teinture de santal	50 cent. cubes
Vernis accroïde rouge	1 litre

Vernis cuivre jaune.

Aloès	50 grammes
Jaune de naphtaline	10 —
Teinture de curcuma	50 cent. cubes
Vernis accroïde jaune	1 litre

Vernis or rouge.

Sang-dragon	50 grammes
Gomme-gutte	20 —
Jaune orange	5 —
Vernis accroïde rouge	1 litre

Vernis or jaune.

Rocou	50 grammes
Sang-dragon	10 —
Jaune d'or	5 —
Vernis accroïde rouge	1 litre

Vernis rouge.

Safranine	10 grammes
Jaune d'or	5 —
Vernis accroïde rouge	1 litre

Vernis pour sculptures. — Ce sont des vernis à la gomme-laque, auxquels on donne du brillant par addition de manille tendre et soluble dans l'alcool. On parfume au benjoin.

Vernis au tampon à 20 p. 100	1 litre
Manille tendre	300 grammes
Benjoin	50 —
Alcool	1 litre

Vernis coloré. Le vernis pâle se prépare à la gomme-laque blanchie, à la sandaraque et au mastic.

Gomme-laque blanchie	100 grammes
Sandaraque	200 —
Mastic	50 —
Térébenthine de Venise	100 —
Alcool	1 litre

Le mastic ne se dissout pas complètement, mais la filtration est néanmoins facile.

Avec le vernis pour sculptures coloré, on peut obtenir un vernis mordoré pour métaux :

Safranine	8 grammes
Orangé	8 —
Vernis pour sculptures	1 litre

Vernis pour relieurs. — Beaucoup d'auteurs ont donné des formules :

	Freundenwoll.	Wiegaud.	Held.	Held.
	—	—	—	—
Gomme-laque blonde.	11.50	13	9	»
— — blanche.	11.50	»	»	»
Camphre	»	0.7	»	»
Sucre pulvérisé.......	»	0,7	»	»
Sandaraque..........	»	»	18	6,6
Mastic	»	»	»	13.0
Térébenthine de Venise.	»	»	2	6.6
Alcool...............	77	85.6	71	73.8
	100	100	100	100

Pour faciliter la filtration, Freundenwoll et Wiegaud font un vernis beaucoup plus chargé en alcool et distillent après filtration pour amener à la concentration indiquée ; procédé peu économique.

Dans les ouvrages anciens et modernes que nous avons cités on trouve les recettes suivantes :

	1	2	3	4
	—	—	—	—
Gomme-laque............	14,50	6,50	6,30	8,30
Mastic..................	6	2	»	1,10
Sandaraque.............	6	13	13	1,10
Camphre	1	»	1,50	»
Benjoin.................	»	»	»	13,70
Alcool	72.50	78.50	79.20	75,80
	100,00	100,00	100.00	100.00

On parfume toujours, sauf dans le cas de la dernière formule, avec l'essence de lavande ou l'essence de romarin.

Fixatif. — Produit de grande consommation, destiné à fixer les dessins au crayon et au fusain, les pastels, etc. On prépare d'abord une solution aqueuse de sucre à laquelle on ajoute de l'alcool :

Sucre..................................	10 grammes
Eau....................................	$0^{lit},100$
Alcool..................................	1 litre

Au sein de cette solution, on met une mousseline dans laquelle on a renfermé 80 grammes de gomme-laque blanchie. Celle-ci entre peu à peu en solution et, comme cette solution est dense, elle gagne le fond du récipient et c'est constamment de l'alcool

qui vient au contact de la gomme-laque. Il suffit de quelques jours pour obtenir une solution complète qu'il ne reste plus qu'à filtrer. On peut remarquer que le fixatif est un vernis à la gomme-laque très léger ; il contient un peu plus de 7 p. 100 de gomme-laque.

Pour les pastels, Ostwald a préparé un fixatif à base de caséine. Un mélange de 20 grammes de caséine et 4 grammes de borax est traité par le moins d'eau possible ; au sirop ainsi obtenu on ajoute assez d'eau pour avoir 750 centimètres cubes et on allonge avec 250 centimètres cubes d'alcool à 90°. On laisse reposer quelques jours et on décante un liquide clair qui peut être employé au vaporisateur (1).

Vernis à polir. — La gomme-laque donne des vernis susceptibles d'un beau polissage. Tingry a donné pour ce genre de vernis la formule suivante :

	Grammes.
Laque en grains	20
Sandaraque	8
Elémi	6
Alcool	100

Vernis au copal. — Pour ce genre de vernis il convient de faire exactement les mêmes observations que celles faites à propos des vernis à l'essence et au copal. Il faut, naturellement, employer un pyrocopal soluble dans l'alcool. M. Naudin a donné une formule ainsi composée (2) :

Pyrocopal	17.80
Mastic	8.90
Sandaraque	17.80
Térébenthine de Venise	8,90
Alcool	46,60
	100,00

Vernis proposé pour cartonnages, étuis ou découpures. Une première remarque s'impose : ce vernis renferme une trop faible proportion d'alcool. Il contient 53,4 p. 100 de résines et pourtant l'auteur lui-même donne, à ce sujet, des indications fort

(1) *La Nature*, suppl., 2 novembre 1912, p. 181.
(2) *Fabrication des vernis*, p. 162.

précises (1) : « Lorsqu'on aura à composer un vernis à l'alcool, on n'oubliera pas que ce liquide à 95° ne peut se charger de plus d'un tiers de son poids de résines, même en choisissant la plus soluble. Cette moyenne peut évidemment s'élever si l'on fait intervenir dans la composition certaines résines molles (baume du Canada) jouant le rôle de solvant à l'égard des résines dures (sandaraque, mastic). Il devient donc inutile de préparer, à chaud, un vernis trop *corsé*, puisque l'excédent se précipiterait par refroidissement ; le vernis *louchirait.* » C'est précisément ce qui se passe en utilisant la formule donnée plus haut. Même avec un pyrocopal soluble, tout ne se dissout pas à froid ; il faut chauffer, mais le dépôt se reproduit à froid.

En ajoutant de l'alcool en quantité convenable et en employant du copal de Madagascar pyrogéné, même à chaud il y a un insoluble important qui augmente beaucoup quand on laisse refroidir la solution.

Vernis divers. — On peut concevoir un très grand nombre de formules pour vernis divers. Nous nous contenterons d'en donner quelques-unes à titre d'exemples :

Vernis or mat.

Rocou	10 grammes
Jaune de zinc	15 —
Vernis gomme-laque à 20 p. 100	1 litre

Vernis blanc pour serrures.

Sandaraque	250 grammes
Manille tendre	200 —
Térébenthine	100 —
Vernis gomme-laque	0lit,100
Alcool	1 litre

Vernis mordoré pour chaussures.

Violet 3 B	100 grammes
Fuchsine	25 —
Vernis accroïde rouge	1 litre

(1) Fabrication des vernis, p. 152.

Vernis mordoré pour paniers.

Fuchsine	150 grammes
Coralline rouge	25 —
Vernis accroïde rouge	1 litre

Vernis communs. — Ce sont les vernis qui renferment une quantité plus ou moins forte de colophane.

Vernis pour tables.

Manille tendre	300 grammes
Colophane	300 —
Térébenthine	90 —
Alcool	1 litre

Vernis pour parquets.

Manille	200 grammes
Colophane	300 —
Alcool	1 litre

Vernis pour jouets.

Accroïde rouge	100 grammes
Colophane	200 —
Galipot	25 —
Alcool	1 litre

Vernis noirs. — Désignés généralement sous le nom de *vernis japonais*, on les emploie sur bois et sur métaux. On les prépare en plusieurs qualités.

Vernis noir ébène.

Noir soluble à l'alcool	100 grammes
Brun bronze	15 —
Vernis accroïde rouge	1 litre
— sculptures	$2^{lit},5$

Vernis noir japonais.

Noir soluble à l'alcool	100 grammes
Bleu de Lyon	50 —
Vernis accroïde rouge	1 litre
— sculptures	$2^{lit},5$

VERNIS NOIR MAT.

Noir soluble à l'alcool	40 grammes
— de pétrole	40 —
Vernis gomme-laque à 20 p. 100	1 litre

L'emploi d'un vernis sculptures à base de pyrocopal soluble donne un vernis noir solide.

Vernis à solvants divers. — Ainsi que nous l'avons déjà dit, on peut remplacer l'alcool par des solvants plus volatils encore et obtenir alors des vernis à séchage très rapide. On peut également envisager quelques vernis à solvants spéciaux pour usages particuliers.

VERNIS POUR TABLEAUX.

D'après Winckler :

	Grammes
Mastic en larmes	50
Chloroforme	100

VERNIS POUR BRONZES.

	Grammes.
Collodion	5
Ether acétylacétique	100

Indiqué par M. Livache pour la préparation des bronzes liquides inoxydables.

VERNIS A L'ACÉTONE.

Wienderhold (1) et Bœttger (2) ont traité quelques copals par l'acétone et employé la solution surnageant l'insoluble comme vernis à séchage très rapide.

VERNIS A L'ÉTHER (3).

Dammar	75 grammes
Sandaraque	75 —
Térébenthine	50 —
Ether à 65°	1 litre

(1) *Bull. Soc. chim.*, 1864, p. 476.
(2) *Bull. Soc. chim.*, 1867, p. 459.
(3) GOUILLON, Traité de la fabrication des vernis, p. 299.

Formulaire.

Vernis noir pour cuirs (1).

	Parties.
Manille pulvérisée	30
Térébenthine de Venise	10
Nigrosine	0,6
Alcool dénaturé	70

La manille est tournée au tonneau avec une partie de l'alcool. La térébenthine est dissoute dans sept à huit parties d'alcool et la nigrosine est dissoute dans deux à trois parties. On ajoute ces deux dernières solutions à la première.

Encaustique lavable (2).

Formule donnée par M. Benechet. Faire dissoudre à froid :

	Grammes.
Gomme-laque	195
Térébenthine de Venise	155
Alcool dénaturé	650

Fixatifs pour crayons et dessins (3).

1)	Sandaraque	10
	Alcool à 95°	90
2)	Dammar	10
	Alcool à 95°	90
3)	Gomme-laque blanche	5
	Térébenthine de Venise	5
	Alcool à 95°	90

Vernis pour instruments de physique (4).

1)	Gomme-laque	90
	Copal (?)	30
	Sang-dragon	1
	Santal	1
	Verre pilé	1
	Alcool	600

(1) *The Oil Colour Trades Journ.*, 1908, p. 643.
(2) *Revue chimique*, 1909, p. 8.
(3) *Chem. tech. Fab.*, 1908.
(4) *Cosmos*, 1908, p. 502.

2)

Sandaraque	56
Colophane	14
Alcool	500
Glycérine	5 gouttes

VERNIS POUR OBJETS EN PAILLE (1).

	Grammes.
Manille friable	45
Sandaraque	6
Camphre	1
Térébenthine	4
Alcool à 90°	80

VERNIS POUR TABLEAUX (2).

	Parties.
Mastic	5
Térébenthine de Venise	2
Alcool à 95°	14

VERNIS POUR CHAPEAUX DE PAILLE (3).

	Parties
Sandaraque	5
Colophane	15
Térébenthine	3
Manille	10
Alcool	45

On voit immédiatement que ce vernis sera trop corsé.

VERNIS POUR PAPIER TRANSPARENT (4).

Gomme-laque blanche	80 grammes
Baume du Canada	16 —
Alcool	1 litre

A froid. Filtrer sur coton. Appliquer au pochoir sur carton mince. Sécher à 80°.

(1) *Cosmos*, 1909, I, p. 82.
(2) *Cosmos*, 1906, II, p. 54.
(3) *La Nature*, suppl. I, 1906, p. 46.
(4) *La Nature*, suppl. du 31 janvier 1920.

Vernis pour harnais (1).

Benjoin	1^{kg},800 (?)
Gomme-laque	0^{kg},220
Noir liquide	0^{kg},460
Indigo	0^{kg},120
Térébenthine	0^{kg},060
Alcool méthylique	1 litre

Vernis pour cuirs de livres (2).

Sandaraque	250 grammes
Mastic	60 —
Gomme-laque	250 —
Térébenthine de Venise	60 —
Alcool à 90°	1^{lit},500

Vernir avec une brosse en poils de chameau. Polir ensuite à l'aide d'un tampon d'ouate imbibé d'huile d'olive ; commencer par frotter très légèrement.

Vernis pour métaux (3).

Sandaraque	10 grammes
Colophane	5 —
Alcool	100 cent. cubes
Glycérine	5 gouttes

Vernis pour étiquettes (4).

Sandaraque	100 grammes
Camphre	1^{gr},5
Térébenthine de Venise	2^{gr},5
Esprit-de-vin	240 cent. cubes

Sert à préserver les étiquettes des flacons conservés au laboratoire. Il est indiqué de faire usage d'esprit-de-vin et non d'alcool dénaturé.

(1) *Rev. de Chim. ind.*, 1899, p. 143.
(2) *La Nature*, septembre 1908.
(3) *La Nature*, suppl. II, 1911, p. 30.
(4) *Bull. Soc. franç. de phot.*, mai 1913, p. 171.

VERNIS BLANC (1).

	Parties.
Sandaraque	20
Elémi blanc	5
Alcool	100

VERNIS DES NATURALISTES (1).

	Parties.
Mastic	40
Sandaraque	40
Ambre fondu	5
Térébenthine suisse	60
Alcool	1000

VERNIS PHOTOGRAPHIQUE INACTINIQUE (1).

Brun Bismarck	20 grammes
Safranine	2 —
Vernis gomme-laque 20 p. 100	1 litre

VERNIS PHOTOGRAPHIQUE A CLICHÉS (1).

	1	2
Benjoin	1 partie	6 grammes
Elémi	1 —	
Sandaraque	1 —	
Gomme-laque blanchie		6 —
Alcool à 92°	10 —	100 cent. cubes

VERNIS PHOTOGRAPHIQUE ADHÉSIF (1).

Pour le montage des épreuves :

Gomme-laque blanchie	30 grammes
Elémi	3 —
Baume du Canada	5 —
Alcool	100 cent. cubes

SICCATIF BLANC (2).

	Parties.
Acétate de plomb	5
— de manganèse	5
Alcool dénaturé	100

(1) GOUILLON, Traité de la fabrication des vernis.
(2) GUITTET, Brevet français 367 989, 1906.

Il convient de remarquer que ces sels ne sont pas solubles dans l'alcool.

Vernis pour boites, cartons, découpures (1).

	Grammes.
Mastic	187
Sandaraque	94
Térébenthine de Venise	94
Verre pilé	125
Alcool à 96°	1000

Vernis pour lambris, meubles, etc. (1).

	Grammes.
Sandaraque	187
Gomme-laque	62
Colophane	125
Térébenthine	125
Verre pilé	125
Alcool à 95°	1000

Vernis pour instruments de musique (2).

	Grammes.
Sandaraque	150
Gomme-laque	70
Mastic en larmes	70
Elémi	35
Térébenthine	70
Alcool	1000

Vernis pour tourneurs (3).

	Grammes.
Gomme-laque en grains	208
Sandaraque	73
Elémi	62
Térébenthine de Venise	73
Verre pilé	200
Alcool à 95°	1000

(1) D'après Tingry.
(2) D'après Wattin.
(3) D'après Tingry.

VERNIS D'OR POUR LAITON (1).

Gomme-laque en branches	150	grammes
Gomme-gutte	150	—
Sang-dragon	150	—
Rocou	150	—
Safran	32	—
Alcool à 95°	1000	—

VERNIS A SCULPTURES (2).

Sandaraque	200	grammes
Gomme-laque	50	—
Sang-dragon	25	—
Térébenthine de Venise	50	—
Alcool à 95°	1	litre

VERNIS POUR OBJETS EN ACIER.

Mastic en larmes	75	grammes
Sandaraque	125	—
Elémi	50	—
Alcool à 95°	1	litre

Recommandé pour préserver de la rouille. Ne pas oublier que si la sandaraque se dissout complètement dans l'alcool, il n'en est pas de même pour le mastic. La dissolution ne sera donc jamais complète.

VERNIS POUR FER-BLANC.

Gomme-laque	200	grammes
Sandaraque	50	—
Térébenthine de Venise	20	—
Alcool à 95°	1	litre

Solution se préparant facilement à froid, en agitant de temps à autre. Avec une gomme-laque blanchie, le vernis obtenu est très pâle.

(1) D'après WATTIN.
(2) D'après VIOLETTE.

CHAPITRE III

VERNIS A DISSOLVANTS MÉLANGÉS

Cette classe de vernis a pris une très grande importance depuis l'emploi industriel des acétates de cellulose. L'usage de solvants mélangés permet d'arriver à des résultats qu'on ne pourrait pas obtenir avec l'alcool seul. C'est ainsi qu'en employant un mélange d'alcool et d'éther, on pourra préparer des vernis au mastic plus siccatifs que les vernis à l'alcool et dans lesquels le mastic sera complètement dissous.

Held a préparé ainsi un vernis blanc très siccatif :

	Grammes.
Mastic	120
Sandaraque	120
Ether	250
Alcool	500

Lamb et Boyde ont revendiqué comme dissolvant un mélange renfermant de l'alcool amylique et de la benzine (1).

M. Livache a indiqué comme vernis cristal utilisé en photographie une solution de celluloïd dans un mélange d'acétone et d'acétate d'amyle.

Voici encore quelques récentes formules de vernis à dissolvants mélangés :

(1) Brevet français 204 652, 1899.

VERNIS PROTECTEUR DES MÉTAUX (1).

	Parties
Gomme-laque	15
Benjoin de Siam	13
Alcool	80
Chlorure de méthyle	20

VERNIS POUR MANUSCRITS, GRAVURES, CARTES (2).

	Parties.
Collodion	1
Alcool	3
Ether	18

On peut remplacer le collodion par du celluloïd et additionner le vernis de 2 p. 100 d'huile de ricin.

FIXATIF (3).

	Parties.
Caoutchouc	1
Dammar	35
Chloroforme	6
Benzine	250

VERNIS RAPIDE (4).

Dammar	80 grammes
Térébenthine	20 —
Ether	0lit,600
Chloroforme	0lit,400

L'auteur recommande de dissoudre à froid. Or, même à chaud, certaines variétés de dammar sont très peu solubles dans l'éther et le chloroforme. Un pareil vernis serait également très léger.

Vernis aux éthers de cellulose.

Vernis à la nitrocellulose. — Les vernis contenant divers éthers cellulosiques ont pris une importance considérable depuis

(1) *Gaz. de l'électr.*, 1905, p. 86.
(2) *Cosmos*, 1906, t. II, p. 54.
(3) *Chem. tech. Fab.*, 1908.
(4) GOUILLON, Traité de la fabrication des vernis, p. 299.

que l'industrie fabrique en grand l'acétate de cellulose. La nitrocellulose a été employée pour préparer des vernis préservateurs des métaux. La formule type a été donnée par Hale :

Nitrocellulose sèche	2^{kgr},500
Benzène	18 litres
Acétate d'amyle	18 —
Alcool méthylique	9

La dissolution se pratique dans une cuve en bois fermée, garnie de plomb, et munie d'un agitateur. La nitrocellulose est ajoutée peu à peu au mélange des dissolvants. Pour obtenir des vernis clairs, il est nécessaire de les filtrer au filtre-presse. Le résidu, constitué en grande partie par de la nitrocellulose non dissoute, rentre en fabrication.

On ajoute parfois des résines pour donner de l'adhérence. Celle qui donne les meilleurs résultats est la gomme-laque. Field a donné, pour ce genre de vernis, la formule suivante (1) :

Nitrocellulose	3^{kgr},750
Gomme-laque	3^{kgr},750
Essence de térébenthine	25 litres
Alcool méthylique	25 —
Acétate d'amyle	50 —

Crane a préconisé l'emploi de l'huile d'acétone, distillant entre 100 et 140 degrés :

	a	*b*
Nitrocellulose	10 kilos	10 kilos
Huile d'acétone	22^{lit},500	22^{lit},500
Alcool méthylique	22^{lit},500	25 litres
Benzine		9 —

Ferner emploie comme dissolvants un mélange d'acétate d'amyle et d'alcool amylique :

	Fort.	Faible.
Nitrocellulose	10 kilos	10 kilos
Acétate d'amyle	15 —	40 —
Alcool amylique	15 —	40 —
Camphre	0^{kgr},500	1 —

(1) Type de vernis mixte, dont nous parlons plus loin.

Valenta ajoute de la benzine :

	Kilos.
Nitrocellulose	15
Acétone	100
Acétate d'amyle	100
Benzine	100

Ces vernis sont à prix de revient élevé, en raison du coût des dissolvants.

La *Badische Anilin* emploie comme dissolvants les éthers sels du cyclohexanol et du cyclopentanol, ou leurs homologues et dérivés (1).

I

	Kilos.
Nitrocellulose	2
Camphre	1
Acétate de cyclohexanol	60

II

	Kilos.
Nitrocellulose	1
Camphre	1
Acétate de cyclohexanol	60

III

	Kilos.
Nitrocellulose	2
Acétate de β-méthylcyclopentanol	100

En mélangeant de l'aluminium en poudre à un vernis à la nitrocellulose, on obtient un émail pour radiateurs :

Nitrocellulose	1kgr,250
Mastic	0kgr,675
Acétate d'amyle	180 à 220 litres
Huile de fusel raffinée	18 à 22 —
Alcool méthylique à 97 p. 100	160 à 220 —
Benzène	160 à 220 —
Bronze d'aluminium	4kgr,500

(1) Brevet français 440 733, 1912.

Brichstab traite la solution de coton-poudre dans le mélange alcool-éther par un courant d'oxygène ou d'air oxygéné jusqu'à ce que la solution prenne une couleur jaune brun. Le liquide épaissi est étendu d'alcool et additionné de lactate de strontium. Ces traitements ont pour but de diminuer l'inflammabilité des couches de laques obtenues (1).

Vernis a reflets nacrés (2).

L'emploi de la nitrocellulose permet d'obtenir des vernis à reflets nacrés. Ces reflets sont dûs à la précipitation de particules très ténues de nitrocellulose. On mélange les deux solutions suivantes :

1°	Nitrocellulose	1
	Alcool à 90°	78
	Ether sulfurique	21
2°	Silicate de potassium	10
	Eau	100

Ajouter ensuite 25 p. 100 de sulfure de carbone ou quelques centimètres cubes de benzine.

Vernis zapon.

On a d'abord utilisé, comme vernis zapon, une dissolution de déchets de celluloïd ; mais il y a un excès de camphre. On prépare un vernis zapon en partant d'une cellulose faiblement nitrée que l'on peut dissoudre dans l'acétate d'amyle ; on peut ajouter jusqu'à 55 p. 100 de benzine à la solution sans qu'il y ait de trouble. Le coton nitré se trouve dans le commerce à l'état de pâte avec l'acétate d'amyle (1 partie de coton nitré, 2 parties et demie d'acétate d'amyle).

Pour préparer le vernis, on amène la pâte à la composition suivante :

Coton nitré	8 à 10 parties
Acétate d'amyle	90 —

(1) Brevet français 407 862, 1910.
(2) *Cosmos*, I, 1910, p. 168.

puis on ajoute de la benzine à haut point d'ébullition, très lentement, jusqu'à consistance voulue.

Le vernis obtenu se colore à l'aide des matières colorantes solubles dans l'alcool (1).

Ces vernis s'emploient spécialement sur métaux, émaux, cuirs artificiels, fils pour dynamos, matériel électrique, etc.

En dehors de l'acétate d'amyle, qui est le meilleur dissolvant, on a encore recommandé: l'acétone, l'éther éthylique, l'épichlorhydrine, les mono et dinitrobenzol, l'acétate et le formiate de cyclohexanone, le sulfure et le tétrachlorure de carbone (2).

Vernis aux acétates de cellulose. — Les vernis à base d'acétates de cellulose présentent le gros avantage de pouvoir se préparer avec des dissolvants chlorés, d'un prix relativement peu élevé et incombustibles; l'acétate de cellulose lui-même peut être considéré comme très peu combustible. Au contact d'une allumette enflammée, l'acétate brûle avec une flamme courte qui ne se propage généralement pas.

La fabrication des acétates de cellulose, qui fut fort difficile à mettre au point industriellement, est pourtant assez simple en théorie : elle consiste à dissoudre la cellulose dans un mélange d'acide acétique et d'anhydride acétique, en présence d'un agent de condensation, généralement l'acide sulfurique.

L'acide acétique règle la réaction. Quand elle est terminée, les solutions obtenues sont limpides et visqueuses, mais peu solubles dans les solvants en usage. Pour les rendre solubles on les hydrolyse en ajoutant des acides minéraux ou organiques dilués et on précipite ensuite par addition d'eau. Le produit séché se présente sous l'aspect d'une masse blanche, friable, soluble dans un grand nombre de dissolvants.

L'analyse s'en fait comme suit : on broie de 3 à 5 grammes d'acétate de cellulose avec une partie de 50 centimètres cubes de lessive de soude à 25 p. 100. On fait passer dans une fiole avec ce qui reste de soude et on laisse digérer pendant deux jours.

On ajoute ensuite 500 centimètres cubes d'eau, un peu d'héliantine et additionne d'acide sulfurique concentré jusqu'à neutrali-

(1) La préparation des laques zapon (*Farbe und Lake*, mars 1919).
(2) Les laques zapon et leurs dissolvants (*F. Zimmer Farb. Zeit.*, 1919).

sation. La liqueur filtrée, additionnée d'acide sulfurique concentré, est entraînée par la vapeur d'eau. Le distillat est titré, en employant la phénolphtaléine comme indicateur :

	Acide acétique — P. 100
Acétylcellulose de Lederer	62,3
— Bayer	60.8
— Mork Little	60,0

Le dissolvant employé tout d'abord fut le tétrachloréthane, additionné d'alcool. Voici la formule type d'un vernis à l'acétate de cellulose (1) :

	Grammes.
Acétate de cellulose	40
Tétrachloréthane	1000
Alcool à 95°	100

Ce vernis séchant un peu lentement, pour y remédier on ajoute, aux dissolvants précédents, un mélange d'acétone et d'acétate de méthyle :

	Grammes.
Acétate de cellulose	30
Tetrachloréthane	600
Alcool à 95°	50
Acétone et acétate de méthyle	350

Ce dernier mélange se trouve dans le commerce sous le nom de *dissolvant C. G. H.*

L'addition de triacétine rend les vernis plus souples :

	Grammes.
Acétate de cellulose	40
Triacétine	4
Tétrachloréthane	1000
Alcool à 95°	100

La triacétine est l'éther saturé de la glycérine : $C^3H^5 (OC^2H^3O)^3$. On l'obtient aisément en faisant bouillir pendant quarante heures de la glycérine sèche avec le double de son poids d'acide

(1) CLÉMENT et RIVIÈRE, Vernis à base de matières plastiques (*Revue de Chim. indust.*, décembre 1912, p. 315).

VERNIS MÉTALLIQUE.

Acétate de cellulose	80
Acétone ou acétate de méthyle ou formiate de méthyle	600
Alcool	100
Benzine	120
Alcool benzylique	40
Eugénol	20
Triacétine	20
Aluminium	20

Formule de MM. Clément et Rivière (1916).

Le pigment est broyé avec les plastifiants.

Ce vernis coloré est employé à raison de deux couches sur une couche de vernis léger incolore à 5 p. 100 d'acétate de cellulose. Par-dessus le vernis coloré on met une couche de vernis incolore à 9 p. 100 d'acétate de cellulose.

M. Gaisenbad et Piestrak ont fait breveter un appareil pour dissolutions, convenant particulièrement à la préparation des vernis aux acétates de cellulose (1).

Dans un récipient cylindrique, avec fond incliné, fermé à sa partie supérieure, on place une sorte de panier en toile perforée. Le panier est alimenté par une trémie munie d'une vis d'Archimède, montée sur un arbre portant un agitateur.

Un récipient doseur, placé sur le côté, permet d'amener les solvants. Des pompes servent à faire circuler ou à évacuer les solutions. Par la trémie, on fait tomber les matières solides. L'examen de la figure fait comprendre le mécanisme de cet appareil (fig. 37).

M. Dubosc a étudié l'action des différents solvants des acétates de cellulose. Quand ces acétates sont très hydratés, l'alcool éthylique ne les dissout pas (2). La société Bayer, dans des brevets allemands datant de 1911, fait usage d'alcool éthylique contenant divers sels : chlorure stannique, trichlorure d'antimoine, chlorure de zinc, sulfocyanure de potassium. Une formule donnée pour préparer un vernis est la suivante :

(1) Appareil pour la préparation des solutions des éthers cellulosiques et autres. Brevet français 485 068.

(2) *Caoutchouc et gutta-percha*, 1917, p. 9197, 9227.

	Parties
Triacétate de cellulose	10
Chlorure stannique	40
Alcool éthylique	70

Quand la couche de vernis est sèche, on élimine les sels par lavage à l'eau.

L'alcool amylique ne dissout que les acétates très hydratés ; on ne peut en faire usage que comme diluant.

L'alcool benzylique est un solvant en mélange avec l'acétone.

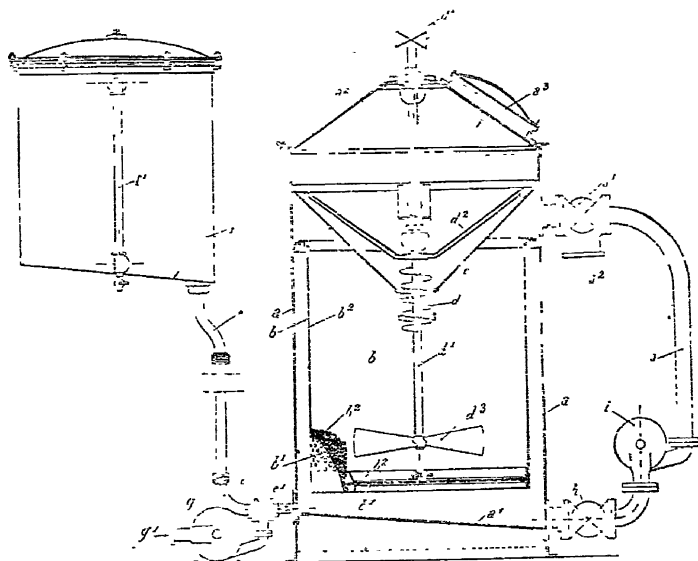



Fig. 37.

Les acétates hydratés se dissolvent bien dans les glycols. L'alcool méthylique se comporte comme l'alcool éthylique.

Les plastifiants les plus usités sont l'alcool benzylique et le phénol. Le lactate d'éthyle a été proposé comme solvant de la nitrocellulose par R. Grüter ; la solution est étendue avec du xylène. Si on faisait usage de lactate d'amyle, l'addition de xylène produirait une précipitation (1).

Beaucoup d'autres solvants ont été encore indiqués : cymène, xylène et leurs tétrahydrures, méthylpropylbenzène, hexahydrure de toluène, dans le but d'obtenir des vernis très transparents (2). Les éthers-sels de l'acide formique constituent des

(1) *Les Matières grasses*, juillet 1917.
(2) *Le Laboratoire industriel*, mai 1918.

dissolvants et des plastifiants. Le formiate d'éthyle serait capable de dissoudre instantanément 1,11 de son poids d'acétate de cellulose (1). L'acétate de méthyle, signalé plus haut, a été préparé par MM. Hebronner et Criquebeuf à l'aide de l'acide pyroligneux. Après avoir retiré par distillation 10 p. 100 de l'acide que contiennent les produits de la distillation du bois, on ajoute un excès de méthylène et un catalyseur minéral (acide sulfurique). En chauffant le mélange, l'éthérification a lieu et on recueille à la distillation un acétate de méthyle impur convenant très bien comme dissolvant, les impuretés étant constituées principalement par de l'acétone et de l'alcool méthylique (2).

Voici encore une composition de mélange solvant (3) :

Acétate de méthyle	60
Méthylcétone	10
Benzol	15
Acétone	10
Dicétone-alcool	5

M. G. Meunier a également fait breveter l'emploi du furfural comme dissolvant (4), soit seul, soit en mélange.

Voici quelques mélanges revendiqués, pour nitrocellulose, celluloïd, résines :

		Parties.
a)	Furfural	20 à 30
	Alcool éthylique	80 à 70
b)	Furfural	20 à 30
	Alcool méthylique	80 à 70
c)	Furfural	20 à 30
	Benzène	80 à 70
d)	Furfural	20 à 30
	Acétone	80 à 70
e)	Furfural	20 à 30
	Ether acétique	80 à 70

(1) Brevet français 487 350, 1917.
(2) *Caoutchouc et gutta-percha*, novembre 1918
(3) *Educ. Bureau of the Paint. Manuf. Assoc.*, U. S., 1919.
(4) Brevet français 472 423, 1914.

		Parties.
f,	Essence de térébenthine	1
	Acétone	1
	Furfurol	1

Dans un certificat d'addition, la revendication de l'emploi de ces mélanges est étendue aux acétates de cellulose.

Depuis 1919, l'aéronautique a standardisé les formules et voici les compositions imposées (1) :

a)	Acétate de cellulose	80
	Solvants lourds (alcool benzylique ou phénol)	40 (hiver) ; 30 (été)
	Solvants légers et diluants	880-890
b)	Acétate de cellulose	80
	Furfurol	60
	Solvants légers et diluants	860

Les mélanges solvants légers et diluants renferment :

Solvants légers		Diluants.	
Acétone	410	Benzine	250
		Alcool	230-220
Acétate de méthyle	513	Benzène	250
		Alcool	127-117
Formiate d'éthyle	455	Benzine	250
		Alcool	125-175

On peut remplacer les solvants légers ci-dessus, dans la proportion de 3/8, par acétate d'éthyle, formiate de butyle, méthyléthylcétone. On a proposé de réduire la quantité de solvants nécessaire par adjonction de 1 à 5 p. 100 de chlorure de sodium ; l'économie pourrait atteindre ainsi 20 p. 100 (2).

Le 21 novembre 1915, le service des fabrications de l'aviation a interdit l'usage de tétrachloréthane, sous prétexte que ce dissolvant chloré avait une action destructive sur les toiles. Ceci ne paraît pas absolument démontré, mais il est indiscutable que le tétrachloréthane est toxique et que son emploi a causé des accidents mortels. On a employé alors l'acétone, des mélanges

(1) Deschiens, Les enduits dans l'aéronautique (*Rev. des prod. chim.*, 15 avril 1920).
(2) S. Groves, Brevet anglais 128 659, 1917.

d'acétates d'éthyle et de méthyle avec addition d'alcool benzylique comme plastifiant et d'alcool et de benzène comme diluants.

L'Angleterre a également interdit l'emploi du tétrachloréthane en septembre 1916. D'après Schmitt, jusqu'à cette date, on avait constaté en Angleterre soixante-dix cas d'ictère toxique, dont douze mortels, dans les usines employant les vernis pour avions. Il faut renouveler l'air constamment pour éviter ces accidents. L'emploi de dissolvant sans tétrachloréthane ne met pas complètement à l'abri les ouvriers vernisseurs qui s'anémient assez rapidement.

Pour assurer de meilleures conditions hygiéniques et récupérer des solvants coûteux, MM. Clément et Rivière ont fait breveter un procédé qui a été exploité au début de 1918 par la société R. D. S. dans une usine située à Issy-les-Moulineaux (1).

Les solvants ayant des densités de vapeur deux à trois fois supérieures à celle de l'air ont donc une tendance naturelle à se répandre sur le sol. En enduisant les ailes dans de grands trémies, les vapeurs de solvants en gagnent le fond; on les aspire avec un ventilateur et on les envoie, mélangées d'air, dans une grande colonne garnie de coke arrosé d'eau. Comme les trémies sont immédiatement recouvertes de toiles après l'enduisage, l'air de l'atelier ne contient pas de vapeurs et les ailes vernies sont à l'abri des poussières.

Dans la colonne de condensation on recueille une eau contenant un peu de benzine, les acétates d'éthyle et de méthyle, les alcools méthylique et éthylique.

Cette solution passe ensuite dans une colonne de rectification où elle est portée à 100°. Les acétates distillent. L'eau sortant de la colonne est distillée dans une autre colonne pour en retirer les alcools.

Dans l'usine d'Issy on traitait, par jour, 20 000 litres d'eau chargée de solvants contenant approximativement 7 grammes d'alcools et 7 grammes d'acétates par litre.

M. Brégeat emploie les crésols, qui agissent sur les mélanges gazeux sans les dissoudre, mais par combinaison. Chauffés vers 130°, les combinaisons laissent dégager les solvants que l'on condense.

(1) Récupération des solvants volatils des enduits (*L'Industrie chimique*, avril 1919).

L'opération se pratique dans une colonne à plateaux, par lavage méthodique à contre-courant.

Ce procédé permettrait de récupérer 90 à 95 p. 100 des solvants. Les crésols usagés perdent un peu de leur pouvoir, il faut alors ajouter un peu de crésols frais (1).

MM. Clément et Rivière ont mesuré les résistances à la rupture des toiles enduites avec des vernis aux acétates de cellulose. Les toiles enduites sont plus résistantes, comme le montrent les chiffres suivants (charges de rupture au mètre linéaire) :

	Chaîne.		Trame.	
	Avant enduisage.	Après enduisage	Avant enduisage.	Après enduisage.
	Kilos.	Kilos.	Kilos.	Kilos.
Lin..........	1730	1860	1800	2660
Coton..........	940	1080	1010	1180
Soie............	1200	1500	1490	1740

Les vernis à la nitrocellulose donnent des enduits ayant une résistance dynamométrique un peu plus forte.

Les enduits métallisés à base d'aluminium ont une très bonne résistance dynamométrique ; mais certains pigments diminuent cette résistance.

Les essais de MM. Clément et Rivière ont montré que le tétrachloréthane n'avait aucune action destructive sur les toiles (2).

Formulaire.

VERNIS A PRISE RAPIDE (3).

Dammar..................................	800 grammes
Térébenthine molle......................	200 —
Ether....................................	$0^{lit},600$
Chloroforme..............................	$0^{lit},400$

Dissolution à froid.

(1) M. DESCHIENS, Procédés industriels de récupération des dissolvants volatils (*Rev. des prod. chim.*, 15 mai 1920).
(2) *Chim. et ind.*, avril 1920, p. 440.
(3) GOUILLON, Traité de la fabrication des vernis.

VERNIS A CLICHÉS (1).

	Grammes
Celluloïd	15
Acétate d'amyle	200
Acétone	100

VERNIS MAT (1).

Vernis destiné à donner un effet de dépoli, le grain étant d'autant plus gros qu'il y a plus de benzine :

Sandaraque	50 grammes
Mastic	40 —
Ether à 65°	0lit,500
Benzine cristallisable	0lit,250

ENDUITS FIXATIFS (2).

Pour émailler les papiers photographiques. On emploie deux solutions :

N° 1

Celluloïd	50 à 60 grammes
Acétate d'amyle	0lit.450
Alcool dénaturé	0lit,500
Huile de ricin	0lit,050

N° 2

Celluloïd	25 grammes
Résine	15 —
Acétate d'amyle	0lit,300
Alcool dénaturé	0lit,700

On détrempe le papier dans la solution n° 2 et on le pose sur une glace où on a mis quelques couches de la solution n° 1 qui est un vernis mixte.

VERNIS IMPERMÉABLE (3).

	Parties.
Nitrocellulose	100
Alcool	450
Acétone	350

(1) GOUILLON, Traité de la fabrication des vernis.
(2) Brevet français 361 954, 1905.
(3) KRAEMER et ELSBERG, D. R. P., 1908.

Après dissolution, ajouter :

	Parties.
Dichlorhydrine	50 à 60
Plastal	25 à 30

Sous le nom de plastal, on désigne des éthers et amides de dérivés sulfoniques acides aromatiques.

Vernis au celluloïd (1).

Dissolution de celluloïd dans du formiate de butyle, ou d'isobutyle avec, comme diluants, de l'acétone, de l'acétate d'éthyle ou de l'acétate d'amyle.

On peut remplacer le celluloïd par de la nitrocellulose.

Vernis cellon (2).

C'est un vernis à base d'acétate de cellulose et dont les solvants employés sont des mélanges où l'on rencontre : alcools, cétones, hydrocarbures, acétate, benzoate, et formiate d'éthyle, tétrachloréthane et autres solvants chlorés, mono et dichlorhydrine, nitrobenzène. Ces vernis sont utilisés surtout sur corps poreux : cuirs, bois, tissus, etc.

Vernis a l'acétate de cellulose.

Formule indiquée par Leduc et Heitz, en 1911 : « Mélanger une partie d'une solution d'acétate de cellulose dans l'acétone d'une teneur de 25 p. 100 et contenant 2 1/2 p. 100 de β-naphtol et 2 1/2 p. 100 d'hexachloréthane, par exemple avec deux parties d'un mélange constitué de 70 p. 100 de benzène et 30 p. 100 d'alcool éthylique à 90° ».

Vernis dépolis (3).

Pour le vernissage du dos des clichés :

Sandaraque	115 grammes.
Mastic	15 —
Ether sulfurique	$0^{lit},250$
Benzine cristallisable	$0^{lit},125$ à $0^{lit},150$

(1) Gilsnour et Dinville, Brevet anglais, décembre 1918.
(2) Zimmer, *Farb. Zeit.*, 1919.
(3) Mendel, *Revue photographique*, août 1910.

Vernis pour papier au platine (1).

Sandaraque	100 grammes
Alcool absolu	$0^{lit},200$
Acétone	$0^{lit},400$
Benzène	$0^{lit},400$

Pour donner de la profondeur aux images tirées sur papier au platine.

Vernis alcool-éther (2).

	Grammes.
Nitrocellulose	75
Alcool	1000
Ether	500

On augmente la souplesse et l'adhérence en ajoutant 5 p. 100 d'huile de ricin. On doit sécher dans une atmosphère absolument sèche pour éviter de blanchir et de mater.

Vernis au celluloïd (3).

	Grammes.
Celluloïd	50
Acétone	750
Acétate d'amyle	250

Vernis brillant (4).

	Grammes
Nitrocellulose	50
Acétate d'amyle	500
Benzène	500

Vernis très brillant.

Vernis pour cuirs naturels (5).

a. Pour côté fleur :

Nitrocellulose	112 grammes
Alcool méthylique	1820 —

(1) D'après VALENTA.
(2) D. R. P. 161 213.
(3) CLÉMENT et RIVIÈRE, Vernis, enduits et laques à base de matières plastiques (*Rev. de Chim. indust.*, décembre 1912).
(4) CLÉMENT et RIVIÈRE, *loc. cit.*
(5) WORDEN, Nitrocellulose Industry.

Acétate d'amyle.	700 grammes.
Benzène à 71........................	840 —
Huile de fusel....	pour faire 4lit,5

b. Pour côté chair :

Nitrocellulose.....................	168 grammes
Alcool méthylique..	1120 —
Acétate d'amyle....	1064 —
Huile de ricin	112 —
Benzène à 62..............	1120 —
Huile de fusel.....	pour faire 4lit,5

On vernit les peaux bien séchées et on sèche à 40°.

Avialine.

Vernis à l'acide acétique, préconisé par MM. Clément et Rivière en 1917.

Acétate de cellulose.....................	80 grammes
Acide acétique à 95 p. 100.........	40 cent. cubes
Alcool................................	375 —
Eau............................. ..	225 —
Triacétine..........................	20 —

Ce vernis ne sécherait qu'en trente-six heures et manquerait d'élasticité (1).

Vernis pour cuirs naturels (2).

a. Pour côté fleur :

	Grammes.
Acétate de cellulose............	60
Tétrachloréthane.............................. ..	900
Alcool	100

b. Pour côté chair :

	Grammes.
Acétate de cellulose.............................	100
Triacétine	50
Tétrachloréthane	900
Alcool	100

(1) M. Deschiens, Les enduits dans l'aéronautique (*Rev. des prod. chim.*, 15 avril 1920).
(2) Clément et Rivière, *loc. cit.*

Vernis pour tables de laboratoire (1).

Dissoudre au bain-marie, à 60° :

N° 1

Gomme-laque	40 grammes
Alcool	200 cent. cubes
Benzène ou toluène	100 —

Dissoudre à froid :

N° 2

Fulmicoton	20 grammes
Alcool	150 cent. cubes
Benzène	150 —

On dissout le fulmicoton dans l'alcool, puis on ajoute le benzène. Quand l'alcool est assez concentré, il n'y a pas de trouble. S'il y a trouble, éclaircir avec 40 centimètres cubes d'éther.

La solution n° 1 est ajoutée à la solution n° 2. Rincer avec 50 centimètres cubes d'un mélange à parties égales d'alcool et de benzène. Pour employer le vernis, l'amener au corps avec le même mélange. Passer plusieurs couches.

Vernis pour films (2).

	Parties
Acétate de cellulose	100
Acétone	400
Alcool	250
Benzène	250
Acétylacétate d'éthyle	100

Vernis maigre (3).

	Parties.
Sandaraque	35
Mastic	15
Ether	600
Alcool méthylique	80
Benzol	300

(1) Laquage des tables de laboratoire (*Journ. de pharm. et de chim.*, I, 1916, p. 81).
(2) Clément et Rivière, *loc. cit.*
(3) Brevet américain 1 257 783, 1918.

CHAPITRE IV

ANALYSE DES VERNIS A L'ALCOOL ET A SOLVANTS MÉLANGÉS

L'analyse des vernis à l'alcool est une opération beaucoup plus simple que l'analyse des vernis gras. Toutefois, l'identification des résines est toujours assez délicate.

Dissolvants. — Dans le cas d'un vernis à l'alcool, une simple distillation permetra de déterminer la proportion du dissolvant et de le caractériser Quand on se trouve en présence d'un vernis à dissolvants mélangés, pour séparer ceux-ci on peut ne faire qu'une simple distillation au bain d'huile et fractionner les portions qui distillent.

Si on opère comme pour les vernis gras, c'est-à-dire en entraînant les dissolvants par la vapeur d'eau, ceux-ci se trouvent séparés, et il faut alors examiner séparément le liquide aqueux, qui renferme les solvants solubles dans l'eau, et la partie insoluble surnageante (alcool amylique, éther, acétate d'amyle, essence de térébenthine, huile de pin, white-spirit, etc.) ou plus lourde que l'eau (chloroforme, tétrachlorure de carbone, dissolvants chlorés, sulfure de carbone). A l'aide d'un entonnoir à séparation graduée on peut mesurer et séparer les couches. La partie aqueuse est distillée à nouveau sur un peu de chaux éteinte, en séparant les fractions d'après lecture au thermomètre.

La caractérisation des divers dissolvants se fait d'après les caractères et les réactions suivantes (1) :

ALCOOL MÉTHYLIQUE. — Point d'ébullition : 66°.

(1) VILLAVECCHIA, Analyse, t. II ; E. WESTON, Manuel pratique d'analyse organique.

a. Faire bouillir au réfrigérant 1 à 2 centimètres cubes d'alcool avec une solution d'acide chromique à 10 p. 100 ; distiller 10 centimètres cubes et rechercher l'acide formique par le nitrate d'argent (précipité blanc) et une solution de bisulfite de soude étendue (coloration jaune rougeâtre).

b. Chauffer 1 centimètre cube d'alcool, 2 centimètres cubes d'acide sulfurique et 1 gramme de chlorure de sodium. Il se dégage du chlorure de méthyle, à odeur caractéristique, brûlant avec une flamme verte.

Alcool éthylique. — Point d'ébullition : 78°4.

a. Alcaliniser à la potasse et ajouter la solution suivante :

	Parties
Iode	1
Iodure de potassium	1
Eau	10

Chauffer légèrement : il se produit un précipité jaune d'iodoforme (ne pas oublier que l'acétone donne également cette réaction).

b. Chauffer un mélange de 2 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et 10 centimètres cubes d'une solution concentrée de bichromate de potasse, puis ajouter 5 gouttes d'alcool : la solution passe au vert et on sent l'odeur de l'aldéhyde qu'on peut caractériser en l'ajoutant à une solution de fuchsine récemment décolorée par l'acide sulfureux ; la couleur réapparaît.

c. Ajouter 1 gramme d'acétate de soude fondu à 1 centimètre cube d'alcool, puis 2 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré. En chauffant doucement il se dégage de l'acétate d'éthyle dont l'odeur rappelle celle de la pomme.

Alcool amylique. — Point d'ébullition : 129-132°.

a. Le permanganate de potassium, en solution alcaline, l'oxyde facilement en donnant de l'acide valérianique, d'odeur caractéristique.

b. Avec l'acétate de soude fondu et l'acide sulfurique, formation d'acétate d'amyle, odeur de bonbons anglais.

Acétone. — Point d'ébullition : 56°5.

a. Réaction de l'iodoforme, indiquée pour l'alcool éthylique.

b. Quelques gouttes d'une solution faible de nitroprussiate de sodium, alcalinisée par la potasse, donnent une coloration rouge que l'acide acétique fait passer au pourpre.

ÉTHER ORDINAIRE. — Point d'ébullition : 35°.

Odeur caractéristique, miscible à l'alcool, très peu soluble dans l'eau.

FURFUROL. — Point d'ébullition : 162°.

a. Coloration rouge quand on ajoute quelques gouttes d'aniline et de l'acide chlorhydrique concentré.

b. Ajouter une solution alcoolique à 20 p. 100 d'α-naphtol, puis faire couler lentement 2 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré le long du tube : formation d'une coloration violet foncé.

BENZÈNE. — Point d'ébullition : 80°5.

Préparer à froid un mélange de 2 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré et 1 centimètre cube d'acide nitrique ; ajouter goutte à goutte 1 centimètre cube de benzine ; maintenir au-dessous de 50°. Après cinq minutes, ajouter 50 centimètres cubes d'eau froide ; il se dépose une couche de nitrobenzène reconnaissable à l'odeur.

TÉTRACHLORURE DE CARBONE ET DISSOLVANTS CHLORÉS.

a. Porter à l'ébullition un mélange de solvants et de potasse alcoolique ; il y a formation de chlorure de potassium qui précipite ; on le recueille et l'identifie.

b. Imprégner une perle d'oxyde de cuivre et la soumettre à l'action de la flamme bleue d'un bec Bunsen. La flamme se colore en vert.

ALCOOLS ÉTHYLIQUE ET MÉTHYLIQUE. — S'il n'y a pas d'acétone, Leach et Lythgol prennent l'indice de réfraction et la densité du mélange ; connaissant les nombres correspondant à chaque alcool, ils calculent la proportion de chacun d'eux.

Quand il y a également de l'acétone, les auteurs opèrent comme suit : Un traitement à l'iode et au phosphore rouge permet de transformer les alcools en iodures. Après distillation et purification à la soude caustique et séchage sur carbonate de potassium, on prend la densité du mélange des iodures et on détermine leur proportion d'après les densités de chaque iodure (1).

(1) *Les Matières grasses*, septembre 1916.

Résines. — L'examen du résidu sec, après distillation, permet de reconnaître les caractères généraux connus. F. Sachen a indiqué une marche pour la recherche de la sandaraque dans un mélange. La solution dans l'éther ordinaire est filtrée, puis concentrée au bain-marie. La solution refroidie est étendue avec un mélange équimoléculaire d'éther et d'acide sulfurique ; on s'arrête quand la solution est limpide et rouge. On ajoute alors 50 p. 100 d'eau et on chauffe : les vapeurs ont l'odeur spéciale de la sandaraque (1).

C'est une méthode bien peu certaine.

La recherche des éthers cellulosiques se pratique sur le résidu de la distillation (2).

a. *Nitrocellulose.* — Traiter par une solution faible de diphénylamine dans l'acide sulfurique concentré ; il se produit une coloration bleue. Les nitrocelluloses partiellement dénitrées ne donnent qu'une faible coloration. Dans ce cas on utilise la seconde réaction indiquée pour les acétates de cellulose.

b. *Acétates de cellulose.* — Deux réactions permettent de caractériser ces produits :

1° Chauffer légèrement le résidu avec de l'acide sulfurique concentré ; il se dégage de l'acide acétique. En ajoutant un peu d'alcool, on sent nettement l'odeur caractéristique de l'acétate d'éthyle.

2° Faire bouillir le résidu avec de l'acide chlorhydrique D = 1,10. Neutraliser et chercher les sucres réducteurs dans la solution, par la liqueur de Fehling.

En entraînant l'alcool d'un vernis par un courant de vapeur d'eau et séchant ce résidu à 70°, on peut appliquer sur ce résidu la méthode indiquée par Wolff pour la recherche des résines.

* *

Il existe, aux États-Unis, une méthode officielle pour l'analyse des vernis à la nitrocellulose (3).

(1) *Les Matières grasses*, septembre 1918.
(2) Villavecchia, Analyse, t. II.
(3) Dubosc, Analyse des vernis à base de nitrocellulose et de celluloïd (*Rev. des prod. chim.*, janvier 1914).

On détermine :

Acétate d'amyle. — La nitrocellulose est précipitée par addition de 200 centimètres cubes d'alcool amylique à 100 centimètres cubes de vernis. Sur 50 centimètres cubes du liquide clair surnageant, on titre l'éther par saponification à la potasse alcoolique. Le titre ainsi obtenu, multiplié par 60, donne la teneur par litre de vernis en acétate d'amyle.

Résines. — On filtre ce qui reste de l'opération précédente, sur filtre taré, et on lave à l'alcool amylique chaud, pour amener le liquide filtré à 250 centimètres cubes, dont on prélève 150 centimètres cubes que l'on évapore au bain-marie, dans une capsule tarée. Le poids ainsi trouvé, multiplié par 20, donne la quantité de résines que renferme 1 litre de vernis.

Nitrocellulose. — Le précipité sur filtre taré est lavé avec un mélange à parties égales d'acétate d'amyle et d'acétone. La solution de nitrocellulose ainsi obtenue est évaporée à sec dans une capsule tarée. On opère à 105°. Le poids trouvé, multiplié par 10, donne la richesse en nitrocellulose par litre de vernis.

Benzine. — A 50 centimètres cubes de vernis on ajoute lentement 75 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré ; on agite et laisse reposer quelques heures. La benzine se réunit au fond ; en opérant dans une éprouvette graduée, il n'y a qu'à lire son volume.

Alcool méthylique. — Lire le nombre de centimètres cubes recueillis en distillant 100 centimètres cubes de vernis, sans dépasser 75°. 1 centimètre cube = 1 p. 100 en volume d'alcool méthylique.

Alcool amylique. — Opérer comme ci-dessus, sans dépasser 88°. On lit le volume recueilli et on en retranche celui de l'alcool méthylique pour avoir l'alcool amylique.

Ces deux dernières déterminations ne sont évidemment qu'approximatives.

CINQUIÈME PARTIE

VERNIS SPÉCIAUX

VERNIS MIXTES — VERNIS AU CAOUTCHOUC
VERNIS A L'EAU — LAQUES

I. — Vernis mixtes.

Sous cette désignation, nous plaçons les vernis dans lesquels on rencontre, en même temps, des dissolvants entièrement volatils et des dissolvants en partie volatils. Ce sont, en fait, des mélanges de vernis des classes précédentes.

Voici, par exemple, des mélanges de solvants donnant des vernis mixtes :

		Parties.
a)	Alcool	6
	Éther ordinaire	1
	Essence de térébenthine	4
b)	Alcool méthylique	1
	Acétate d'amyle	1
	Essence de térébenthine	1

Le mélange *a* a été indiqué pour dissoudre certains copals d'Afrique.

Quand on ajoute à un vernis à l'essence, ou à un vernis à l'alcool, une certaine proportion d'huile de lin ou d'huile de ricin, dans le but d'obtenir plus de souplesse, on forme un vernis mixte.

Vernis pour luthiers. — Vernis tout à fait particulier, puisque, pendant qu'on le fabrique, il constitue un véritable vernis

mixte, mais que, une fois terminé, il n'est plus qu'un vernis gras, mais un vernis gras spécial. contenant des résines qui ne sont pas utilisées dans la fabrication des vernis gras proprement dits.

Les vernis pour luthiers ont une grande importance et sont un facteur certain de la qualité des instruments à cordes ainsi que l'a fait ressortir Mailand dans une curieuse brochure (1). De nos jours encore les luthiers attachent une telle importance aux vernis qu'ils emploient que beaucoup d'entre eux les préparent encore eux-mêmes. On sait que ces vernis sont diversement colorés à l'aide de colorants naturels. La solution alcoolique de ces colorants est incorporée pendant la fabrication du vernis qui est alors un vernis mixte. Mais Mailand a insisté sur la nécessité de faire disparaître l'alcool une fois le vernis terminé. Quand on a suffisamment chauffé pour chasser l'alcool, il reste un vernis gras ne contenant que des résines tendres comme le montrent les formules ci-dessous, données par Mailand :

Mastic de choix........................	9,09 à 15,15
Dammar................................	4,54 à 7,60
Huile de lin crue........................	4,54 à 9,10
Essence grasse..........................	81,83 à 68,15

Nous avons préparé ces vernis avec un luthier parisien qui opère toujours selon les indications de Mailand. Toutefois l'essence grasse est employée en faible proportion et le vernis terminé est étendu avec de l'essence de térébenthine ordinaire.

L'huile crue peut être remplacée par une huile faiblement cuite pour ne pas perdre les qualités de souplesse.

Il existe deux genres de vernis pour luthiers : le premier, très chargé en huile, est employé pour la mise en couleurs des instruments. Comme on ne lui demande pas d'être siccatif, on peut le préparer avec de l'huile crue ou très faiblement siccativée. Il contient une forte proportion de solution alcoolique de colorants divers. Le vernis terminé, l'alcool est chassé par distillation.

Le second vernis donne le brillant : il doit être moins gras, pour pouvoir bien durcir.

(1) Découverte des anciens vernis employés pour les instruments à cordes et à archets, 1859.

Les résines employées sont la dammar, le mastic et la sandaraque, parce qu'il est facile de travailler ces résines. Nous croyons qu'on obtiendrait un résultat supérieur en employant, comme second vernis, un vernis à base de Sierra-Leone.

Vernis divers. — Freundenwoll a donné une formule de vernis mixte :

	Kilos.
Copal fondu	1,000
Essence de térébenthine	0,600
— de lavande	0,120
Alcool absolu	0,120

Non seulement l'auteur n'indique pas *quel* copal fondu il faut employer, mais il donne une proportion de solvant manifestement trop faible.

Vernis blanc conservateur des métaux.

Préparer d'abord un vernis gomme-laque :

Gomme-laque blanche	325 gr.
Alcool	1 litre.

Filtrer et ajouter :

	Cent. cubes.
Essence de lavande	50
Teinture de mastic	50

La teinture de mastic s'obtient en dissolvant une partie de mastic en larmes dans un mélange de quatre parties d'alcool et de une partie d'éther.

Ce vernis est très pâle, il ne change pas la nuance des métaux sur lesquels on l'emploie.

Vernis pour capsules de bouteilles.

Gomme-laque	300 gr.
Alcool	0lit,800
Essence de lavande	0lit,200

Vernis plus ou moins coloré, selon la variété de gomme-laque utilisée.

VERNIS AU COPAL (1).

	Grammes.
Sierra-Leone	200
Alcool	100
Essence de térébenthine	150

L'auteur prétend que la partie de Sierra-Leone insoluble dans l'alcool se dissout dans l'essence de térébenthine.

VERNIS AU PAPIER NITRO-SULFURÉ (2).

Préparer au laminoir :

	Kilos.
Papier nitro-sulfuré	102
Camphre dissous dans l'alcool	36

Dissoudre dans :

Éthér acétique	2 kilogrammes
— ordinaire	$0^{kgr},250$
Huile de ricin	$0^{kgr},100$
Acétate d'amyle	$0^{kgr},010$
Acide acétique crist	$0^{kgr},200$
Alcool	$7^{lit},500$

Pour pouvoir employer ce vernis à froid il faut y ajouter, par litre (3) :

	Kilos.
Acide acétique crist	0,400
Acétate d'amyle	0,300

VERNIS POUR MAROQUINERIE ET CHAUSSURES (4).

Quand on traite un mélange de 1 kilogramme d'huile de ricin et de 2 kilogrammes d'acétate d'amyle par $0^{kgr},250$ de proto-

(1) D'après ANDÈS.
(2) Compagnie générale de chromolithie. Brevet français 151 613, 1882.
(3) Certificat d'addition, 1883.
(4) PROTO, Brevet français 480 939, 1916.

chlorure de soufre, il se fait une gelée épaisse et il se dégage de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'acétyle. Cette masse gardée dans un récipient clos se transforme peu à peu en une dissolution complète. Il ne reste plus qu'à neutraliser l'acidité et à filtrer. Cette solution peut servir au vernissage des cartes géographiques. Voici la formule du vernis pour maroquinerie et chaussures :

Huile de ricin	1 kilogramme
Acétate d'amyle	2 litres.
Protochlorure de soufre	0kgr,250
Carbonate de baryte (pour saturer l'acidité)	Q. S.
Nitrocellulose soluble	0kgr,250
Alcool méthylique	1 litre.
Benzine	1 litre.

Vernis pour préparer les peintures (1).

Huile de lin	1 kilogramme
Acétate d'amyle	2 kilogrammes
Protochlorure de soufre	0kgr,300
Carbonate de baryte (pour saturer l'acidité)	Q. S.
Nitrocellulose soluble	0kgr,200
Benzine	2 litres.

Formulaire.

Vernis noir pour harnais (2).

Gomme-laque	12
Térébenthine de Venise	8
Sandaraque	1
Élémi	1
Noir de fumée	20
Essence de térébenthine	6
Alcool	50

Le noir de fumée s'ajoute au vernis, à froid.

Vernis a clichés (3).

Gomme-laque blanche	60 grammes.
Sandaraque	60 —

(1) Brevet français 480 939, 1916.
(2) Perrin, Vernis, mastics et enduits, p. 113.
(3) D'après Gouillon.

Térébenthine de Venise	5 grammes
Essence de lavande	30 —
Alcool à 92°	1 litre.

Laques pour cuirs naturels (1).

On commence par siccativer de l'huile de lin à 275°, avec un siccatif quelconque. On laisse épaissir et on ajoute 20 p. 100 (par rapport à l'huile employée) d'acétate d'amyle. On filtre et ajoute une partie de cette solution à trois parties du mélange ci-dessous :

Nitrocellulose	224 grammes.
Alcool amylique	26 volumes.
Acétate d'amyle	70 —
Benzine à 62	48 —

On emploie assez du mélange des solvants pour arriver à 4 litres et demi.

Vernis souple pour films (2).

Alcool méthylique	25 à 30
— éthylique	67 à 57
Acétyl cellulose	2 à 3
Huile siccative	5 à 4
Résine (?)	1

Vernis a la cire (3).

	Parties.
Cire	2
Stéarine	1
Potasse	2
Eau	12

Chauffer jusqu'à formation d'un lait, puis ajouter :

	Parties.
Gomme-laque	1,5
Alcool	3
Glycérine	1

(1) Worden, Nitrocellulose Industry.
(2) D'après Trivelli.
(3) *Neuesten Erfindungen*, 1907.

Après mélange, ajouter trois parties d'essence de térébenthine. On colore avec des pigments minéraux.

Vernis imperméable (1).

	Grammes.
Nitrocellulose	100
Paraffine	200
Éther ordinaire	850
Alcool à 95°	150
Acétate d'amyle	650
Huile de ricin	50

Vernis pour cuirs (2).

	Grammes.
Gomme-laque	100
Sandaraque	25
Térébenthine de Venise	25
Colophane	25
Huile de ricin	20
Nigrosine à l'alcool	15
Alcool	790

Encaustique ininflammable (3).

Copal (?)	10
Cire	125
Essence de térébenthine	225
Tétrachlorure de carbone	550
Alcool méthylique	90

On commence par dissoudre la cire dans l'essence et le tétrachlorure, puis on ajoute la solution de copal dans l'alcool méthylique. Ce sont toujours les mêmes indications incomplètes au sujet de la résine. Nous avons vu combien il y avait de *copals* ne se dissolvant pour ainsi dire pas ou ne dissolvant qu'en faible quantité dans l'alcool méthylique.

(1) *Rev. de Chim. indust.*, suppl., décembre 1909.
(2) *The Oil and Col. Trad. Journ.*, n° 586, 1910.
(3) Formule de M. Beaumont.

II. — Vernis au caoutchouc.

Les solutions de caoutchouc, bien que peu chargées en caoutchouc, sont très épaisses. Ajoutées aux vernis, elles leur donnent des propriétés d'imperméabilité. Les vernis ainsi obtenus sont, en somme, des vernis mixtes très souples.

Les dissolvants du caoutchouc sont nombreux. Bolley a indiqué la benzine comme le meilleur dissolvant ; nous préférons de beaucoup le toluène. M. Naudin prépare des solutions de caoutchouc à l'autoclave, au-dessus de 150°, en employant comme solvant l'essence de térébenthine ou le sulfure de carbone :

a)	Caoutchouc	33
	Essence	67
b)	Gutta-percha	9
	Sulfure de carbone	91

M. Livache fait usage d'un mélange de solvants :

Gutta-percha	10
Sulfure de carbone	40
Benzine	50
Essence d'eucalyptus	20

Solution épaisse qu'il faut étendre de benzine pour l'emploi.
La liste des dissolvants proposés est d'ailleurs assez longue (1) :

L'éther de pétrole ou gazoline (bouillant à 50°).

La ligroïne (bouillant vers 70°).

Le sulfure de carbone.

L'essence de térébenthine.

L'éther éthylique.

Les dissolvants chlorés.

Les baumes du Canada et d'Orégon ; la térébenthine de Venise.

Les dérivés mononitrés du benzène et du toluène.

La pyridine.

Les divers benzols, toluols, xylols (en particulier le solvant naphta).

L'acide crésylique et la naphtaline.

(1) *Caoutchouc et gutta*, 1915, p. 8635 et 8636.

Les Allemands considèrent le xylol comme inemployable, en raison de son haut point d'ébullition. Les benzols lourds et les essences légères de pétrole sont considérés en Allemagne comme les meilleurs dissolvants.

Un vernis pour verre, résistant aux agents chimiques, même à l'acide fluorhydrique, a été indiqué par J. Fox (1). C'est une solution d'un mélange de caoutchouc et de cérésine dans le sulfure de carbone.

Mac-Intosch obtient un vernis très souple en utilisant une solution à 3 p. 100 de caoutchouc dans l'essence de térébenthine. Aux deux solutions ci-dessous :

		Parties.
a)	Copal (?)	100
	Huile de lin cuite	50
b)	Asphalte	100
	Huile de lin cuite	200

il ajoute la solution de caoutchouc, puis assez d'essence de térébenthine pour amener à consistance ordinaire.

D'après M. Ahrens, l'acétate d'amyle peut dissoudre le caoutchouc en donnant des solutions à 10 p. 100 encore filtrables. On découpe des morceaux de caoutchouc et on ajoute l'acétate d'amyle :

	Grammes.
Caoutchouc	10
Acétate d'amyle	60

On remue simplement de temps à autre avec une baguette de verre, sans agiter. Au bout de huit jours, on peut décanter une solution ambrée, ressemblant à l'huile de ricin ; l'alcool la précipite en blanc (caoutchouc pur).

Formulaire.

Vernis pour cravaches (2).

Pyrocopal	28
Huile de lin cuite	14
Essence de térébenthine	58
	100

(1) *Bull. Soc. chim.*, II, 1915, p. 400.
(2) Marmin, Brevet français 12 395, 1841.

Ajouter trois parties et demie d'une dissolution de caoutchouc à une partie du vernis ci-dessus.

Vernis pour bois, métaux et toile (1).

Goudron de sapin	12 litres.
Caoutchouc coupé	0kgr,135
Gutta-percha coupée	0kgr,160
Gomme-laque	0kgr,270
Vernis gras	0lit,450
Huile de lin chauffée	4lit,500

On fait bouillir lentement le goudron, puis on ajoute successivement le caoutchouc, la gutta et la gomme-laque. On laisse tomber un peu la température, puis on incorpore le vernis et l'huile.

Fixatifs pour crayons et dessins (2).

1)	Caoutchouc	2
	Sandaraque	8
	Essence de térébenthine	45
	Benzol	45
2)	Gutta-percha	2
	Gomme-laque	8
	Benzol	40
	Essence de térébenthine	50

L'acidité se neutralise par addition d'une petite quantité d'une solution de silicate de soude.

Vernis élastique (3).

	Parties.
Manille friable	100
Gomme-laque	100
Huile lourde de pétrole	100

Après dissolution, on ajoute la solution ci-dessous :

	Parties.
Caoutchouc	12,5
Borate de manganèse	1
Acide linoléique	37,5
Acides gras de l'huile de Chine	37,5

(1) *Drog. et prod. chim.*, mars 1914.
(2) *Chem. tech. Fab.*, 1908.
(3) *The Oil and Col. Journ.*, août 1902, p. 1434.

Vernis séchant lentement et pouvant s'employer sur de grandes surfaces.

III. — Vernis à l'eau.

La solubilité de la gomme-laque dans les solutions aqueuses de sel ammoniac ou de borax permet de préparer des vernis à l'eau.

On ajoute la gomme-laque peu à peu à la solution saline bouillante :

Gomme-laque	150 grammes.
Borax	50 —
Eau	1 litre.

On filtre chaud.

On ajoute quelquefois du carbonate de soude :

Gomme-laque	200 grammes.
Borax	50 —
Carbonate de soude	13 —
Eau	1 litre.

M. Livache a donné les proportions suivantes pour l'emploi du sel ammoniac :

Gomme-laque	3 kilogrammes
Sel ammoniac	1 kilogramme
Eau	6 à 8 litres.

Une dissolution de déchets de cuir dans l'acide oxalique faible a été proposée comme vernis pour tonneaux à alcool (1) :

Déchets de cuir	1 kilogramme
Acide oxalique	0kgr,060
Eau	5 litres.

La dissolution se prépare au bain-marie, en utilisant seulement la moitié de l'eau. La dissolution terminée, on ajoute le restant de l'eau préalablement chauffée.

(1) *Bull. Soc. chim.*, IV, p. 74, 1865.

M. Meunier a fait breveter un procédé assez curieux pour la préparation d'un vernis à l'eau, dans la composition duquel les résines sont remplacées par du tanin (1).

Dans une cuve munie d'un agitateur, on chauffe à 60° 25 kilogrammes de sulforicinate de soude neutre ; on verse peu à peu, et en agitant vivement, 4 litres d'essence de térébenthine. Le mélange terminé, on lui incorpore 25 fois son poids d'extrait tannique à 25° B.

Le produit ainsi obtenu s'applique au pinceau, sur bois, sur cuir, sur fer sur papier, etc., et sèche, paraît-il, en quelques minutes en donnant une surface très brillante.

Amundsen a donné la formule d'un vernis à la caséine (2) :

	Parties.
Caséine	100
Solution de savon (de 1 à 10 p. 100)	10 à 25

On ajoute 20 à 25 parties de chaux et 25 à 40 parties d'essence de térébenthine et d'eau. L'addition d'un peu d'ammoniaque permet une conservation plus longue.

Voici une formule de vernis à l'eau pour photographie (3).

Vernis proposé pour préparer les négatifs et les positifs sur verre :

Gomme-laque	300
Soude caustique	10
Borax	100

Laisser le mélange en contact douze heures, à une faible température, filtrer et ajouter 20 grammes de glycérine. Le vernis s'emploie au trempé et peut servir à glacer les épreuves collées.

Encaustique ordinaire (4).

Savon blanc râpé	100 grammes.
Cire jaune	100 —
Carbonate de potasse	20 —
Eosine	20 —
Eau	1 litre.

(1) Brevet français 448 529, 1913.
(2) *Chem. Zeit.*, 1902, p. 209.
(3) *Cosmos*, t. I, p. 278, 1906.
(4) *La Nature*, suppl. du 25 octobre 1913, p. 173.

Vernis pour aluminium (1).

	Grammes.
Gomme-laque	100
Ammoniaque	300

On enduit l'aluminium décapé ; on sèche à l'étuve et chauffe.

Encaustiques pour carrelages (2).

Gomme-laque	200
Cristaux de soude	100
Eau	1 000

Porter à l'ébullition ; ajouter 500 grammes d'ocre.

Pour une qualité ordinaire, remplacer la gomme-laque par de la colophane.

IV. — Laques.

Les laques sont des vernis naturels diversement traités. Certaines laques ont été très étudiées.

Laque de Chine. — Le père d'Incarville, jésuite et correspondant de l'Académie des sciences, a publié, en 1760, un très long mémoire sur les laques de Chine et du Japon. Les renseignements qu'il donne sont fort curieux et il dit lui-même dans quelles conditions il a pu les avoir, en parlant de la façon dont on peut obtenir un beau brillant. « Il y a environ trente ans qu'un particulier de Sou-Tcheon, une des villes où se font les plus belles pièces de vernis, trouva le secret, ou plutôt le tira de quelques Japonais, les marchands de Sou-Tcheon ayant commerce avec le Japon. Il serait à souhaiter qu'ils en eussent ainsi tiré le secret de préparer leur *Tchao-ifi*, qui l'emporte infiniment sur celui de la Chine. L'empereur Yong-tching, père de celui qui règne présentement, voulut avoir ce secret, et ne voulut pas qu'il sortît de son palais : en effet, ce secret est demeuré inconnu au dehors pendant plusieurs années. Enfin, Kien-long, actuellement régnant, n'étant pas si curieux de

(1) *Rev. de Chim. indust.*, 1899, p. 143.
(2) *La Nature*, suppl. du 31 janvier 1920.

vernis que son père, ne s'est pas embarrassé que ce secret transpirât au dehors. Je le sais d'un des ouvriers qui travaillent au Palais, qui l'a fait devant moi tel que je l'ai décrit dans ce mémoire ; c'est de ce même ouvrier qui a travaillé près de trois mois chez nous que je sais ce que j'écris du vernis. Il est chrétien et non pénitent ; j'ai lieu de croire qu'il ne me trompe pas. »

Le *Tfi-chou*, ou arbre à vernis, se rencontre dans les provinces méridionales de la Chine, à l'état sauvage dans les montagnes ou cultivé dans les plaines. La récolte du vernis se fait trois fois par an. Les Chinois pratiquent des entailles et placent des coquilles pour recueillir le suc qui s'écoule. Au bout de trois heures, les coquilles sont retirées et l'ouvrier fait tomber le vernis, à l'aide des doigts mouillés (pour éviter l'adhérence) dans un seau de bambou qu'il porte pendu à la ceinture. Le contenu des seaux est réuni dans des barils que l'on recouvre avec un papier de chanvre nommé *Mau-theoutchi.* Les vapeurs qui se dégagent peuvent donner des clous très douloureux. « On est sûr que ce sont des clous de vernis quand les bourses enflent, ce qui ne manque jamais. »

Il existe trois sortes de vernis, de qualités différentes, portant les noms des provinces qui les produisent. Tous contiennent toujours de l'eau qu'il faut faire disparaître par exposition au soleil, en remuant bien.

Certains vernis peuvent supporter l'addition de *Tong-yeou* « qui est un autre vernis, ou plutôt une huile très commune en Chine ». Il se pourrait que le père d'Incarville ait désigné ainsi l'huile d'éléococca, car il a dit également « on la vend à Paris sous le nom de vernis de la Chine ; elle ressemble à la térébenthine ».

Pour donner du corps au vernis déshydraté, les Chinois ajoutent de 38 à 46 grammes de fiel de porc par kilogramme de vernis et remuent bien ; ils incorporent ensuite 30 grammes de vitriol romain et continuent à remuer jusqu'à ce que les bulles qui se dégagent prennent une couleur violette. Ce vernis est le *Kouang-tsi* ou vernis très brillant.

Bien que le vernis récolté soit assez clair, il devient d'abord roux, puis noir quand on l'expose à l'air.

Pour imiter les vernis noirs du Japon, les Chinois ajoutent une huile de thé, siccativée par ébullition avec moitié d'arsenic gris et moitié d'arsenic rouge et incorporent du noir d'os.

Cette huile de thé provient des fruits d'un arbre à thé particulier qui est exploité non pour ses feuilles mais pour ses fruits qui ressemblent à nos châtaignes.

Le travail d'application des vernis est une opération longue et délicate à laquelle les Chinois apportent les plus grands soins. Les vernis sont soigneusement filtrés, les brosses et l'atelier entretenus dans le plus grand état de propreté. Pour éviter toute trace de poussière, les ouvriers travaillent revêtus simplement d'un caleçon, quand la saison le permet. la porte de l'atelier étant fermée.

Pour avoir un beau brillant, on applique plusieurs couches, chacune d'elles étant très mince et polie avant l'application de la suivante. Ce polissage se pratique avec de petits bâtons obtenus en malaxant de la poudre de brique très fine avec du sang de porc traité à l'eau de chaux, de l'huile Tong-yeou et un vernis.

Il est un point sur lequel il convient d'appeler tout particulièrement l'attention, car il montre bien que les vernis chinois sont essentiellements différents de nos vernis européens : le séchage se fait dans une atmosphère *humide.* Généralement l'humidité du sol suffit. « A Peking où l'air est extrêmement sec, pour sécher le vernis, il faut nécessairement l'exposer dans un endroit humide entouré de nattes que l'on arrose d'eau fraîche, autrement le vernis ne sécherait pas. Si c'est une pièce mise en place qu'on ne puisse détacher, ils sont obligés de l'entourer ainsi de linges mouillés. »

Donc, quand l'atmosphère est sèche il faut *créer* une atmosphère humide. Cette affirmation est faite pour surprendre et il n'est pas étonnant de voir Watin ajouter en commentaire : « Cette observation nous paraît contre toute expérience. »

Laque du Japon. — Les renseignements précis sur la laque du Japon sont plus modernes que ceux sur la laque de Chine (1). L'industrie de la laque était une industrie très prospère et très au point dès le milieu du VII^e siècle où l'on fabriquait déjà des

(1) J. QUIN, *C. R. Soc. asiatique du Japon,* octobre 1880.

laques rouges. Il semble que les Japonais apprirent les méthodes chinoises et en firent usage au XVI[e] siècle. Nous venons de voir que les Chinois eux-mêmes ne connurent les procédés japonais, d'une manière incomplète, que deux siècles plus tard.

Comme les vernis chinois, tous les vernis japonais deviennent noirs quand on les expose à l'air.

Quin fait la même remarque que le père d'Incarville au sujet de la nécessité de créer une atmosphère humide pour faire sécher les laques.

L'arbre du Japon croît dans les régions tempérées; c'est le *Rhus vernicifera*. Il se plaît dans les sols humides où il pousse rapidement, atteignant 10 mètres de hauteur, avec un diamètre moyen de $0^{m},40$.

On peut voir, aux jardins royaux de Kew, à Londres, une collection de laques, d'outils de laqueur et d'objets laqués. La laque est récoltée de juin à novembre; chaque arbre donne environ 400 grammes de laque par an.

Les procédés japonais pour le traitement de la laque sont sensiblement les mêmes que les procédés chinois.

Pour les travaux courants, on passe trois couches de laque; pour les travaux soignés, on en passe jusqu'à douze.

La laque du Japon a été très étudiée au point de vue chimique. Hikorokuro Yoshida et Ishimatsu, de l'Université de Tokio, ont donné la composition suivante pour la laque de première qualité, provenant de Yoshino (1) :

D_{20}	1.002
Acide urushique	85,15
Gomme arabique ou analogue	3,15
Matière azotée	3,28
Eau et matière volatile	9,42

La quantité d'acide urushique diminue beaucoup dans les produits inférieurs, comme le montrent les analyses suivantes de Takayama :

(1) Sur la laque du Japon ou Uruschi (*Journ. de phys. et de chim.*, 1884, et *Journ. of the Chem. Soc.*, 1883).

	Laque de Tokio.	Laque ordinaire.
	—	—
Acide urushique	64.07	58.24
Gomme arabique	6,05	6,32
Matière azotée	3.43	2,27
Huile	0,23	»
Eau et matière volatile	26.22	33,17

L'acide urushique se présente sous l'aspect d'une pâte ne s'altérant pas au contact de l'air, de $D_{23} = 0{,}9851$; soluble dans l'alcool, le sulfure de carbone, la benzine ; insoluble dans l'eau. Tschirch et Stevens ont repris l'étude de la laque du Japon. Traitée par l'alcool et par l'eau froide, elle donne :

Partie soluble dans l'alcool	72,40
— — l'eau	4,05
Résidu	2,35
Eau	21,20

La partie soluble dans l'alcool, l'acide urushique de Yoshida, serait un mélange d'où on peut retirer 78 p. 100 de soluble dans l'éther de pétrole.

C'est la partie soluble dans l'alcool qui contient le principe oxydable, qui n'ayant pas de caractère acide, a été appelé par les auteurs *urushine.* Il contient de l'azote (1).

Les chimistes qui ont étudié la laque du Japon après Tschirch et Stevens ont également signalé le caractère non acide de l'acide urushique de Yoshida. On verra que les formules proposées font toujours voir le principal constituant de la laque comme un corps à fonctions phénoliques.

Najima et S. Chô ont déterminé la quantité d'acide urushique que renferment les laques du Japon : ils ont trouvé, selon la nature de la plante et l'époque de la récolte, de 60 à 80 p. 100.

La partie soluble dans l'alcool, reprise par l'éther de pétrole, donne un acide purifié dont l'analyse élémentaire a été faite par les auteurs.

C = 79,65 p. 100 ; H = 9,75 p. 100.

Les produits de la distillation sèche sont les suivants : méthane,

(1) Sur la laque du Japon (*Journ. de pharm. et de chim.*, I, 1906, p. 106).

hexane, hexylène, heptane, heptène, heptylène, octane, octylène, carbures $C^{14}H^{28}$ et $C^{14}H^{26}$, pyrocatéchine ; un peu d'acides gras et d'acide carbonique.

La méthylation et l'acétylation de l'acide urushique montrent que les cinq sixièmes de l'oxygène sont sous forme d'anhydride phénolique.

Quand on oxyde l'acide urushique par l'acide nitrique, on obtient les acides oxalique, succinique et subérique (1).

Kisaburo Miyama a proposé d'appeler l'acide urushique, *urushiol*. Ce serait un composé non saturé, avec huit valences disponibles, de formule $C^{34}H^{50}O^4$, présentant des caractères phénoliques et contenant deux groupes hydroxyles phénoliques en position ortho.

Dans la laque, la gomme arabique n'a pas d'action favorable ; les matières azotées sont la cause de la siccativation. Les analyses de M. Kisaburo Miyama, pratiquées sur des produits récoltés à des mois différents, lui ont donné les résultats suivants (2) :

	Eau.	Urushiol.	Gomme arabique.	Matières azotées.
Qualité supérieure	9.32	86.97	2.46	1,25
— —	12.21	80.63	5,69	1.47
— —	10,94	84,53	3,25	1,28
Sakari urushi (récolte 11 juillet au 31 août)	17,81	77,63	2,62	1,94
Urame urushi (récolte 21 septembre au 10 octobre)	22,61	70.20	4,74	2,45
Tome urushi (récolte 11 octobre au 30 novembre)	23,30	66,66	7.57	2,47
Seshime urushi (récolte sur branches, novembre)	27,60	64,14	6.46	1,78
Laque chinoise supérieure	20,37	70,02	7,72	2.34
— — moyenne	30,74	55.88	11.78	1,60
— — inférieure	36,85	36.88	23,55	2.72
— indienne moyenne	33.88	26.39	37,78	2,45

L'absence de substances azotées enzymiques empêche l'urushiol de sécher. Les oxydants habituels des huiles font sécher l'urushiol. Le séchage est gêné par la présence d'acides, d'alcalis et de certains sels métalliques. Quelques poudres métalliques

(1) Sur les constituants principaux de la laque du Japon (*Bull. Soc. chim.*, II, 1908, p. 1509).
(2) Laque japonaise (*The Oil and Colour Trades Journal*, 1908, p. 509, 575, 745, 797).

font noircir la laque qui fait elle-même passer au noir un grand nombre de pigments blancs: oxyde de zinc, sulfure de zinc, céruse, etc.

La laque sèche mieux en hiver qu'en été, par temps humide que par temps sec. A 50° la siccativation est déjà fortement ralentie ; à 70-80° elle est complètement arrêtée. La présence d'enzymes azotées et d'humidité permet le séchage à haute température.

Quand on dépasse la température de 96°, l'urushiol durcit également et la pellicule finale est très dure et transparente. Elle résiste bien aux agents physiques et chimiques (1). Si on continue à élever la température, l'enduit devient de plus en plus brun. Quand on prépare des enduits foncés, on peut sécher jusqu'à 180° ; mais, pour les couleurs claires, et il faut se tenir aux environs de 120°. Les couleurs minérales sont employées pour la coloration des laques et on charge au sulfate de baryte.

Najima, en continuant l'étude de la laque, a obtenu, par distillation de l'extrait alcoolique dans le vide, un liquide brunâtre, épais, l'ancien acide urushique, présentant les caractéristiques suivantes :

Point d'ébullition............	210° (sous 0,4 — 0,6 mm.)
Densité....................	0,9687

Sa formule brute serait $C^{20}H^{30}O^2$ et ses réactions sont identiques à celles de la pyrocatéchine. C'est pourquoi Najima l'appelle aussi *urushiol*. Il a préparé son éther diméthylique, liquide incolore et mobile, capable de donner, avec de l'oxygène à 14-18 p. 100 d'ozone, un tétrazonide se présentant sous l'aspect d'une masse jaune que la chaleur fait détoner (2).

La solution alcoolique d'urushiol, traitée par H + Pt, a donné à R. Najima et I. Nakamura de l'*hydro-urushiol* $C^{20}H^{34}O^2$ ou $C^{21}H^{36}O^2$.

L'urushiol chauffé en tube scellé à 350° donne de la pyrocatéchine parmi d'autres produits. Quand on l'oxyde par le permanganate de potasse il se forme des acides oxalique et palmitique (3).

(1) Le durcissement de la laque du Japon (*Journ. de pharm. et de chim.*, I, 1910, p. 31).

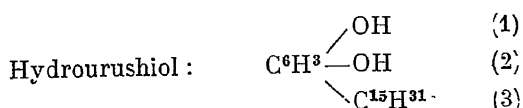
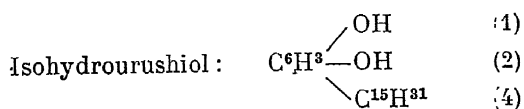
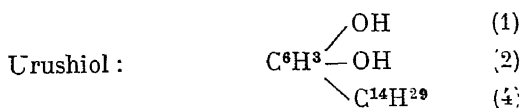
(2) Sur les principaux constituants de la laque du Japon. Sur l'urushiol et son éther diméthylique (*Bull. Soc. chim.*, II, 1910, p. 273).

(3) Sur la partie principale de la laque du Japon (*Bull. Soc. chim.*, II, 1914, p. 372).

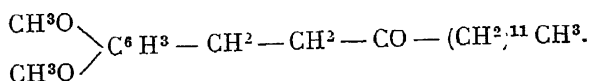
L'hydrourushiol et l'urushiol seraient, d'après R. Najima, les principaux constituants de la laque. Les produits de réduction qu'ils donnent sont des dérivés de la pyrocatéchine (1).

Urushiol : $C^6H^3\begin{cases}OH & (1)\\ OH & (2)\\ C^{14}H^{29} & (4)\end{cases}$

Isohydrourushiol : $C^6H^3\begin{cases}OH & (1)\\ OH & (2)\\ C^{15}H^{31} & (4)\end{cases}$

Hydrourushiol : $C^6H^3\begin{cases}OH & (1)\\ OH & (2)\\ C^{15}H^{31} & (3)\end{cases}$

Un mélange d'acide *n*-pentadécanique et de pyrocatéchine, chauffé au bain-marie pendant deux heures, donne une cétone qui, réduite par l'amalgame de zinc et l'acide chlorhydrique, fournit de l'isohydrourushiol (2). Quand on l'a purifié par le xylène, il est constitué par des feuillets fondant à 91°.

La condensation de la dodécine et du chlorure de l'acide diméthoxy 2-3 phénylpropionique, en présence de sodium, donne une cétone :

$$\begin{matrix}CH^3O\\ CH^3O\end{matrix}\rangle C^6H^3 - CH^2 - CH^2 - CO - (CH^2)^{11} CH^3.$$

diméthyloxy 2-3 phényléthyldodecylcétone qui, réduite par le platine et l'hydrogène, fourni de l'hydrourushiol se présentant sous l'aspect d'aiguilles aplaties, blanches, à point de fusion compris entre 47° et 49° (3).

Laque du Tonkin. — L'arbre qui produit cette laque est cultivé surtout dans la province de *Hung-hoa* ; c'est une variété du *Rhus succedana*. Quand l'arbre a trois ans, on commence la

(1) Sur les constituants principaux de la laque du Japon (*Bull. Soc. chim.*, II, 1916, p. 77).

(2) Najima et Nakamura, Sur l'hydrourushiol et son homologue inférieur (*Bull. Soc. chim.*, II, 1916, p. 78).

(3) Najima et Tahura, Synthèse de l'hydrourushiol (*Bull. Soc. chim.*, II, 1916, p. 79).

récolte de la laque qui se poursuit pendant trois ans. On récolte des incisions un latex qui renferme beaucoup d'eau, qu'il est d'ailleurs aisé de séparer par simple décantation. Le liquide qui surnage est filtré sur coton. Toutes les laques ne sont pas de même qualité ; elles se vendent à la charge de 12 kilogrammes, coûtant de 4 fr. 80 à 7 fr. 20.

Il y a quantité de procédés pour traiter ces laques naturelles (1).

On utilise l'huile d'abrasin qu'on fait cuire avec du vermillon. Quand elle est encore chaude on l'ajoute à la laque, en remuant bien pendant toute une journée. On prend :

	Kilos.
Laque de deuxième qualité	1.200
Huile d'abrasin traitée	0,600

C'est le *So'n son*, avec lequel on prépare des laques rouge ou marron par addition de vermillon de diverses nuances. Quand on veut préparer un vernis dit *So'n den*, on fond de la résine de pin et on la coule dans la laque ; on ajoute du sulfate de fer et on agite bien pendant un jour :

	Kilos.
Laque de première qualité	1.200
Résine de pin	0.080
Sulfate de fer	0,100

On obtient ainsi une laque noire.

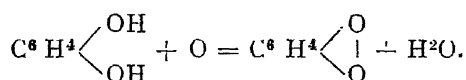
Ces laques doivent sécher dans une atmosphère humide et s'emploient sur des bois bien rabotés, poncés et mastiqués avec un mélange de riz, de sciure de bois et de laque.

M. G. Bertrand a examiné la laque du Tonkin. L'addition de 5 volumes d'alcool donne un précipité qui, recueilli sur toile, est repris plusieurs fois par l'alcool. Quand le liquide filtré ne se trouble plus par adjonction d'eau, il reste une masse gris foncé qu'on peut dissoudre à peu près complètement dans l'eau distillée (2).

Le liquide filtré donne, par addition d'un grand excès d'alcool, un précipité qui est séché dans le vide. Dans ce précipité existe

(1) Crevost, Les arbres à laque de l'Indo-Chine, brochure. Hanoï, 1905.
(2) *C. R.*, CXVIII, 1215, 1893.

une diastase, appartenant à la famille des oxydases et à laquelle M. G. Bertrand a donné le nom de *laccase*, jouissant à un haut degré du pouvoir de faire passer l'oxygène de l'air sur les corps oxydables. C'est grâce à elle que l'oxygène de l'air transforme le latex en laque. Son pouvoir d'oxydation est facilement mis en évidence. Si on agite pendant trois heures une solution de 1 gramme d'hydroquinone à 1 p. 100, elle absorbe $25^{cc},4$ d'oxygène; si on ajoute de la laccase, ce chiffre est porté à $174^{cc},9$ d'air. L'hydroquinone, sous l'influence de la laccase, se transforme, par oxydation, en quinone :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right. + O = C^6H^4\left\langle\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\right. + H^2O.$$

Dans les mêmes conditions, le pyrogallol donne de la purpurogalline (1).

Les solutions alcooliques provenant du traitement de la laque contiennent un urushiol appelé *laccol* par M. G. Bertrand.

Laque du Cambodge. — Laque récoltée dans des tubes en bambou, placés au-dessous d'incisions pratiquées sur un arbre, le *Melanorrhea laccifera*, dont la hauteur est de 15 à 20 mètres.

Il existe trois qualités de laque qu'on mélange avec l'huile de bois :

	Kilos.
Laque	2
Huile de bois	1

Le vernis brillant ainsi préparé est appelé *Méréak* (2).

Axin. — C'est un insecte, le *Coccus axin*, qui produit cette laque que l'on désigne également sous les noms de *axi*, *ajé*, *axe*, *axocullin*.

Les insectes lavés sont mis à cuire dans l'eau. Il monte à la surface une graisse qui est exprimée à la presse pour en séparer les débris d'insectes.

(1) *Bull. Soc. chim.*, I, 1915, p. 791.
(2) CREVOST, *loc. cit.*

En chauffant légèrement, on fait partir l'excès d'eau et on coule des boulettes qui sont conservées dans des feuilles de bambou. La laque est jaune et molle ; elle fond à 38° ; son odeur est rance ; elle renferme un glycéride d'un acide *axinique*. Insoluble dans l'eau, elle se dissout dans l'éther et dans l'alcool. Elle sèche et durcit comme la laque japonaise et les Mexicains en font usage comme vernis pour bois, poteries et métaux.

Sous l'influence de l'oxygène de l'air, elle donne rapidement un enduit dur et brun, insoluble dans l'alcool et dans l'éther (1).

Laque du Rhus vernix L. — L'arbre est connu en Amérique sous le nom de *poison surnac*.

Le suc de l'arbre renferme :

	P. 100
Soluble dans l'alcool	80
— l'eau	6
Insoluble dans l'eau et dans l'alcool	1 à 2

Comme on le voit, la composition de cette laque est comparable à celle de la laque du Japon et on a prétendu, d'ailleurs, qu'elle pouvait remplacer la laque du Japon. La partie gommeuse, soluble dans l'eau, a des propriétés oxydantes ; la partie insoluble également, mais elles sont moins marquées. La partie soluble dans l'alcool, masse huileuse, ne donnant pas de glycérine par saponification, est toxique.

Pour faire disparaître les propriétés toxiques de la laque, on la traite longtemps par l'eau bouillante ou on la précipite plusieurs fois par l'acétate de plomb (2).

(1) Bocquillon, Sur l'orxin, laque mexicaine (*Journ. de pharm. et de chim.*, II, 1910, p. 406).

(2) Stevens et Warren, Sur la laque du *Rhus vernix L.* (*Journ. de pharm. et de chim.*, 1908, p. 72).

APPENDICE

LINOLÉUM

L'industrie du linoléum remonte à 1844, mais ce n'est qu'en 1857 que Walton employa l'huile de lin. Nous donnons ci-dessous un résumé de cette fabrication, en raison de l'importance prise par divers vernis, d'après l'excellente étude publiée par M. de Keghel (1). Le linoléum est composé de liège moulu, d'huile de lin, de gommes et résines.

L'huile de lin est oxydée de la façon suivante : à 3000 kilogrammes d'huile on ajoute $4^{kg},500$ de borate de manganèse et on place le tout dans un grand réservoir à double paroi, chauffé à la vapeur. L'huile pompée chaude se déverse sur une plaque trouée d'où elle retombe en pluie, ce qui assure une grande surface de contact avec l'air. Cette opération dure en moyenne trente-six heures. L'huile de lin épaissie est transformée en linoxine dans un autoclave à double paroi, muni d'un agitateur. On verse 148 kilogrammes de craie en poudre fine et sèche et laisse couler dessus 1500 kilogrammes d'huile oxydée. On brasse énergiquement, en chauffant à 62° et en mettant six heures pour arriver à cette température, qu'on maintient ensuite pendant vingt heures. Le mélange doit sortir de l'appareil à l'état de crème épaisse. A froid, il se transforme en masse spongieuse, jaunâtre et cassante. Le mélange est coulé chaud dans des bacs avec 100 kilogrammes d'eau tenant en suspension 15 kilogrammes de craie en poudre. Cette addition est faite dans le but d'éviter l'adhérence aux parois. On sèche ensuite dans un

(1) Le linoléum et sa fabrication moderne (*Revue de Chimie industrielle*, octobre 1911, p. 297).

séchoir porté à 50°, où on maintient pendant quarante-huit heures.

Le ciment se prépare dans un bac en tôle à double paroi et fermé. On place dans ce bac 116 kilogrammes de colophane brune que l'on fait fondre en envoyant de la vapeur dans la double paroi. Quand la colophane est fondue, on ajoute peu à peu 42 kilogrammes de kauri en poudre. On introduit alors 800 kilogrammes de linoxine, laminée par passage dans une broyeuse à rouleaux de granit, en malaxant bien, à l'aide d'un agitateur mécanique. L'appareil fermé, la pression monte à 7 ou 8 kilogrammes. On continue alors le brassage pendant trois heures. La masse coulée est passée entre deux cylindres refroidis et le ciment recueilli dans des bacs blanchis au lait de craie. On conserve ce ciment pendant trois mois.

Le ciment est malaxé avec du liège moulu et des colorants minéraux. Les proportions varient avec les épaisseurs.

	Linoléum A 3 mm. 9 épaisseur	Linoléum B 3 mm. epaisseur	Linoléum C 2 mm. 5 épaisseur.
	Kilos.	Kilos.	Kilos.
Liège moulu......	3.160	2,660	1,770
Ciment linogène...	2.690	2,260	1,510
Colorant	0.950	0,740	0,400

Le mélange est appliqué sur des toiles formant support. Le dos de la toile est recouvert avec la composition suivante :

Huile résineuse..................................	100
— de lin	80
Déchets de vernis.........	50
Siccatif...............	20
Huile lithargée..............	15
Craie en poudre...	200
Ocre rouge........	100
Noir végétal	20
White-spirit...........	12

Ces proportions permettent d'enduire 300 mètres. La préparation des produits employés est indiquée ci-après. Le séchage se pratique à 65-70° et demande quarante-huit heures.

TOILE CIRÉE

Les toiles utilisées sont des toiles de coton, de chanvre ou de jute. Voici la série d'opérations que l'on fait subir à la toile (1). On donne d'abord une couche d'apprêt, en utilisant un apprêt ayant la composition ci-dessous, et appliqué à l'aide d'une machine à enduire :

	Kilos.
Huile anglaise	80
— de lin	50
Solution de colle forte	108
— de lichen	60
Liège moulu	15
Huile résineuse	40

L'huile anglaise s'obtient en chauffant 100 kilogrammes d'huile à 150°, en observant de n'arriver que très lentement à cette température. On ajoute alors, en remuant bien : 15 kilogrammes de minium, puis 15 kilogrammes de litharge et enfin 10 kilogrammes de sel de Saturne. On monte doucement à 240°, on s'y maintient trois heures et on termine par une adjonction de 2 kilogrammes de kauri en poudre.

La solution de colle forte est à 8 p. 100 ; celle de lichen contient 6 kilogrammes de lichen et 5 kilogrammes de soude Solvay dans 300 litres d'eau.

L'huile résineuse se prépare ainsi : chauffer 1000 kilogrammes de colophane jusqu'à fusion, y ajouter peu à peu 25 kilogrammes de chaux vive ; la réaction terminée, ajouter 1000 kilogrammes d'huile de lin préalablement chauffée, porter la masse à 200° et ajouter 25 kilogrammes de résinate de manganèse.

La toile recouverte d'apprêt est laissée douze heures au séchoir, puis est ramenée à la machine à enduire pour recevoir la première couche de face donnée en utilisant le mélange ci-dessous :

	Kilos.
Huile résineuse	40
— de lin	85
— anglaise	20
Siccatif spécial	25
Craie en poudre	540

(1) De Keghel, Fabrication de la toile cirée (*Revue de Chimie industrielle*, décembre 1911, p. 353).

Après application de ce mélange, la toile retourne au séchoir, où elle reste à nouveau douze heures avant de revenir à la machine à enduire pour l'application de l'enduit de couche définitive, enduit ainsi composé :

	Kilos.
Huile résineuse	30
— lithargée	80
— de lin	35
— anglaise	30
White-spirit	10
Siccatif spécial	20
Craie en poudre	225
Kaolin	225

Le séchage de la couche définitive demande un séjour de trente-six heures au séchoir. C'est ensuite qu'on applique la couche de dos pour protéger la toile restée à nu sur une de ses faces. Le mélange utilisé renferme :

	Kilos.
Huile résineuse	150
Huile de lin	60
Siccatif spécial	25
Huile lithargée	15
Solution de lichen	10
Craie en poudre	550
Ocre rouge	50

Le dernier séchage demande vingt-quatre heures.

L'huile lithargée se prépare comme l'huile anglaise. Elle est composée de :

	Kilos.
Huile de lin	1 000
Litharge	20
Minium	20
Sel de Saturne	15
Résinate de manganèse fondu	15

Le siccatif spécial est un vernis à la colophane neutralisée. On fond la colophane, on la neutralise à la chaux vive et on ajoute au résinate ainsi obtenu de l'huile de Chine. On siccative à la litharge et au bioxyde de manganèse et on dilue au white-spirit :

	Kilos.
Colophane	50
Chaux vive	2,500
Huile de Chine	15
Litharge	4
Bioxyde de manganèse	4
White-spirit	160

La coloration de la toile est obtenue à l'aide de presses rotatives à rouleaux. Les couleurs minérales sont broyées à l'aide d'une huile dite *huile d'impression*, se préparant comme l'huile anglaise, mais en chauffant à 210° et en incorporant la kauri à 240°. Cette dernière température est maintenue ensuite pendant six heures :

	Kilos.
Huile de lin	1.000
Minium	16,500
Litharge	16,500
Sel de Saturne	10
Kauri en poudre	2

La toile imprimée est séchée pendant vingt-quatre à quarante-huit heures, selon la nature des couleurs.

Le vernissage se pratique soit en utilisant les vernis du commerce, soit en employant un vernis préparé par le fabricant de toile cirée lui-même. Ce vernis se fabrique comme le siccatif spécial :

	Kilos.
Colophane blonde	400
Chaux vive	20
Huile de Hollande	400
Sel de Saturne	32
Résinate de manganèse	24
White-spirit	420

Le séchage demande vingt-quatre à trente-six heures de séjour au séchoir.

On peut voir que ce vernis est loin d'avoir les qualités de celui offert par les fabricants de vernis.

Certains tissus préparés, connus sous les noms suivants : *pegamoïd*, *granitol*, *dermatoïd*, sont obtenus en utilisant des vernis.

Les tissus sont traités à la soude, blanchis, lavés, acidifiés et lavés à nouveau à fond. Après teinture et séchage, on enduit avec un mélange de celluloïd, d'huile de ricin et de couleurs minérales.

C. Worden a indiqué une formule de vernis plus complexe :

Nitrocellulose	20 kilos.
Huile de ricin	28 —
Alcool de bois à 98 p. 100	54 litres.
Acétate d'amyle	36 —
Huile de fusel raffinée	9 —
Benzine à 62° B.	32 —
— à 71° B.	59 —

On obtient des cuirs laqués en utilisant un vernis ainsi composé :

Nitrocellulose	5 kilos.
Acétate d'amyle	45 litres.
Alcool méthylique à 99 p. 100	15 —
Huile de fusel raffinée	3 —
Benzine à 62° B.	37 —

L'acétate de cellulose peut, avec tous ses avantages, remplacer la nitrocellulose (1).

L'enduit renferme :

	Parties.
Acétate de cellulose	30
Triacétine	45
Couleur minérale	25

L'acétate de cellulose est employé en solution dans un mélange d'alcool et de tétrachloréthane :

	Kilos.
Acétate de cellulose	15
Alcool à 95°	10
Tétrachloréthane	100

La couleur est malaxée avec la triacétine et on délaye la pâte avec la solution d'acétate de cellulose.

(1) Clément et Rivière, Enduits à base de matières plastiques (*Revue de Chim. indust.*, décembre 1912, p. 323).

LUSTRES

Les lustres utilisés en céramique sont constitués par des résinates métalliques. Nous donnons ci-dessous quelques renseignements sur les principaux lustres (1).

Lustre d'alumine. — Le résinate d'alumine, en solution dans l'essence de térébenthine, permet d'obtenir des effets nacrés sur faïence glacée ou sur porcelaine. La solution s'emploie au pinceau et les effets obtenus varient avec la concentration de la solution. On chauffe légèrement après évaporation du dissolvant.

Lustre de bismuth. — Sert à éclairer ou à fixer les autres lustres. On l'obtient en ajoutant peu à peu du sous-nitrate de bismuth dans la colophane en fusion. La dissolution se fait dans l'essence de térébenthine :

	Parties.
Sous-nitrate de bismuth	10
Colophane	30
Essence de térébenthine	75

Lustre de fer. — Donne une teinte rouge orangé. On l'obtient en précipitant une solution de résinate de soude par le perchlorure de fer ou en agitant le mélange suivant :

	Parties.
Colophane	15
Nitrate de fer	15
Essence de térébenthine	15

Lustre de chrome. — Le bichromate de potasse, en solution dans l'eau légèrement sulfurique, est versé dans l'alcool. La solution ainsi obtenue sert à précipiter une solution de résinate de soude.

Le résinate de chrome donne un lustre vert.

Le *lustre de plomb* remplace le lustre de bismuth dans la fabrication d'objets communs.

Le *lustre d'urane* donne une belle teinte jaune.

Le *lustre de cadmium* donnne un brillant nacré.

Les teintes obtenues avec les différents lustres peuvent être modifiées par addition de lustre de bismuth ou de lustre de

(1) SCHWEIZER, La distillation des résines, p. 130.

plomb. C'est ainsi que le jaune très vif, donné par le lustre d'urane, peut être amené au jaune paille en ajoutant une assez grande quantité de lustre de bismuth.

COLLES ET MASTICS RÉSINEUX

On a donné des formules pour la préparation de colles et mastics à base de vernis.

Colle pour verre et métaux (1).

	Grammes.
Vernis au galipot	30
Huile de lin cuite	10
Térébenthine	5
Essence de térébenthine	5
Glu marine	10
Céruse	10
Blanc d'Espagne	10

La glu et la térébenthine sont dissoutes dans l'essence, puis on procède à un mélange intime.

Lut pour verre et métaux (1).

	Grammes.
Vernis au copal	150
Huile de lin cuite	50
Térébenthine	30
Essence de térébenthine	20
Colle forte	50
Chaux éteinte	100

La colle forte se prépare avant, au bain-marie, avec le moins d'eau possible.

Mastic pour verre et métaux (2).

	1 Grammes.	2 Grammes.
Vernis au copal	15	30
Colle de poisson pulvérisée	5	4
Térébenthine	2	5
Limaille de fer	3	6
Ocre	10	
Essence de térébenthine		5

(1) Colles, mastics, ciments à base de matières grasses et résineuses (*Les Matières grasses*, avril 1914, p. 4081).
(2) Margival, Colles, mastics, luts et ciments.

Ciments pour fixer les lettres en métal (1).

	1 Grammes	2 Grammes.
Vernis au copal.............	15	
Huile grasse siccative.......	5	5
Térébenthine...............	3	2.5
Essence de térébenthine....	2	2,5
Colle de poisson...........	5	
Chaux éteinte..............	10	
Vernis à la sandaraque......		15
Glu marine................		5
Blanc d'Espagne............		10

La colle de poisson est préalablement dissoute au bain-marie, dans le moins d'eau possible.

Colle pour cuirs (2).

Dissoudre de la nitrocellulose dans le mélange suivant :

Acétate d'amyle..............................	55
Huile de fusel..............................	12
Acétone....................................	10
Benzène....................................	23

On additionne d'une solution de caoutchouc dans le sulfure de carbone.

Colles a l'acétate de cellulose (3).

a)	Acétate de cellulose..............................	15
	Tétrachloréthane..............................	90
	Alcool..............................	10
b)	Acétate de cellulose..............................	15
	Acétate de méthyle ou acétone....................	100

Collant très rapidement et solidement. La seconde colle est la plus rapide.

(1) Margival, *loc. cit.*
(2) Worden, Nitrocellulose Industry.
(3) Clément et Rivière, Vernis à base de matières plastiques (*Revue Chim. indust.*, janvier 1913).

Glu marine (1).

	Souple.	Dure.
Caoutchouc para	10	10
Benzol	120	120
Gomme-laque pulvérisée	200	
Asphalte fondu		200

Colles a la gomme-laque (1).

	a	b
Gomme-laque pulvérisée	20 kgs.	10 kgs.
Essence de térébenthine	3	
Elémi	2	
Alcool dénaturé	16 litres.	5 litres.
Colophane		25 kgs.
Mélasse		65 kgs.
Primol		5 kgs.

Lut a la gomme-laque (1).

Gomme-laque	10
Cire	2
Térébenthine	2
Craie	16 à 20

Mastic au vernis (2).

Ocre rouge	130
Ocre jaune	130
Céruse	540
Vernis flatting	200

Colle imperméable (3).

	Grammes.
Sandaraque	400
Mastic en larmes	400
Alcool	600
Térébenthine	400

Dissolution à faire au bain-marie, ajouter ensuite de la colle de poisson et de la colle forte.

(1) Hutin, La gomme-laque et ses emplois industriels (*Rev. des prod. chim.*, 15 septembre 1919).
(2) Margival, Colles, mastics, luts et ciments, p. 192.
(3) Margival, *loc. cit.*

Colle pour caoutchouc (1).

		Grammes.
a)	Gutta-percha	200 à 300
	Sulfure de carbone	100
b)	Mastic en larmes	35 à 125
	Éther ordinaire	100

Mélanger huit parties de *a* à une partie de *b*.

Colle pour cuirs (1).

Mélange des deux solutions suivantes :

		Grammes.
a)	Caoutchouc	15
	Sulfure de carbone	100
b)	Gomme-laque	10
	Essence de térébenthine	10

Nous donnons toutes ces formules en indiquant les sources. Au sujet de cette dernière formule, nous ferons remarquer que la gomme laque est à peu près *insoluble* dans l'essence de térébenthine.

Colles aux vernis (2).

		Grammes.
a)	Vernis copal	150
	Huile grasse siccative	50
	Térébenthine	50
	Colle forte ou gélatine	50
	Chaux en poudre	100
b)	Vernis à la sandaraque	150
	Huile siccative	50
	Térébenthine	50
	Essence de térébenthine	50
	Glu marine	50
	Blanc d'Espagne	500
	Céruse	50

(1) MARGIVAL, *loc. cit.*
(2) *Rev. de Chim. ind.*, 1911.

Lut au vernis pour verre et métal (1).

	Grammes.
Vernis copal	150
Huile cuite	50
Térébenthine	30
Essence de térébenthine	20
Colle forte	50
Chaux en poudre	100

Mastic pour verre et métal (2).

	Grammes
Vernis copal	150
Colle de poissons	50
Térébenthine	20
Limaille de fer	30
Ocre jaune	100

COMMERCE DES VERNIS

Pendant longtemps, les importations de vernis gras étrangers en France ont été plus importantes que les exportations. Peu à peu cette situation s'est modifiée et les importations, tout en restant considérables, sont devenues plus faibles que les exportations. Peu de temps avant la guerre les exportations étaient même devenues de beaucoup supérieures aux importations. Pour les vernis à l'alcool les importations ont toujours été faibles et les exportations relativement importantes. Les chiffres ci-dessous, correspondant aux dernières années, le montrent clairement :

I. — Vernis gras.

	Importations — Kilogrammes.	Exportations. — Kilogrammes.
1906	2.177.800	2.560.800
1907	2.256.500	2.706.000
1911	1.502.000	2.036.900
1912	1.559.600	2.234.400

(1) Héraud, Secrets de l'idustrie.
(2) Ghersi, Formulaire industriel.

II. — Vernis à l'alcool.

	Importations. — Kilogrammes.	Exportations. — Kilogrammes.
1906	41.600	231.900
1907	19.400	212.900
1911	17.100	108.200
1912	23.900	122.700

En Italie, notre voisine immédiate, la fabrication nationale ne peut pas suffire à la consommation intérieure et les produits fabriqués sont de qualité inférieure. Aussi l'importation des vernis fins étrangers a-t-elle été toujours considérable (1).

	Kilogrammes —	Francs. —
1908	2.029.200	3.902.050
1909	2.317.800	4.515.620
1910	2.662.100	4.932.670
1911	2.992.900	5.269.590
1912	2.907.600	5.285.230

des provenances ci-dessous, pour l'année 1912 :

Belgique	15.800	28.300
Hollande	38.700	73.000
Suisse	51.100	86.160
Autriche-Hongrie	88.900	161.740
États-Unis	131.400	210.250
France	733.400	1.364.900
Angleterre	836.100	1.493.290
Allemagne	1.012.300	1.867.820

L'Allemagne tenait donc le premier rang, bien que les vernis allemands n'aient jamais été de qualité supérieure. Ce résultat était dû au large crédit accordé par les Allemands et aux concessions très faciles de *dépôts*.

(1) *Revue de l'Union du commerce extérieur*, décembre 1918.

INDEX ALPHABÉTIQUE

D

E

TABLE DES MATIÈRES

CINQUIÈME PARTIE

Vernis spéciaux.

APPENDICE

1697-20 — CORBEIL. Imprimerie CRÉTÉ.